

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Санкт-Петербургский государственный университет»  
Институт химии

В. П. Боярский, Н. А. Бокач

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ  
И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ГОМОГЕННОМ  
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОМ КАТАЛИЗЕ

Учебное пособие  
для студентов химических специальностей

Санкт-Петербург  
2020

УДК 547.1'1:544.47(075)

ББК 24.237:24.54–74.58

Б86

*Утверждено Ученым Советом Института химии СПбГУ  
в качестве учебного пособия для студентов бакалавриата и магистратуры.*

Рецензенты:

д. х. н., проф. кафедры химии ФГБОУ ВО Санкт-Петербургского  
государственного лесотехнического университета

***Ю. Т. Виграненко,***

д. х. н., доц. кафедры теоретической и прикладной химии ФГБОУ ВО  
«Санкт-Петербургский государственный университет промышленных  
технологий и дизайна»

***Л. В. Мызников***

**Боярский В. П., Бокач Н. А.**

Б86      Строение и свойства элементоорганических соединений переход-  
ных металлов и их применение в гомогенном металлокомплексном ка-  
тализе / В. П. Боярский, Н. А. Бокач — СПб.: Изд-во ВВМ, 2020. — 54 с.

ISBN 978-5-9651-0520-5

В учебном пособии собраны учебные материалы к курсам лекций «Ме-  
таллоорганическая химия переходных элементов» и «Гомогенный металлоком-  
плексный катализ», читаемых для студентов Института химии СПбГУ, приве-  
дены решения предложенных заданий. Предназначено для самостоятельной  
работы студентов.

**УДК 547.1'1:544.47(075)**

**ББК 24.237:24.54–74.58**

ISBN 978-5-9651-0520-5

© В. П. Боярский, Н. А. Бокач, 2020

## Содержание

Введение .....	4
Общие сведения о строении и свойствах элементоорганических соединений переходных металлов .....	5
Общие сведения о применении комплексов переходных металлов в гомогенном катализе органических реакций .....	17
Вопросы и задачи:	
Строение комплексных соединений переходных металлов с органическими лигандами .....	22
Свойства и реакционная способность комплексных соединений переходных металлов с органическими лигандами .....	23
Элементарные стадии в гомогенном металлокомплексном катализе .....	25
Органические реакции, катализируемые комплексами переходных металлов .....	28
Ответы и решения .....	29
Приложения .....	52

## Введение

Настоящее издание является учебным пособием к курсам «Металлоорганическая химия переходных элементов» и «Гомогенный металлокомплексный катализ», читаемых для студентов 4 курса бакалавриата и 2 курса магистратуры Института химии СПбГУ. При изучении этих курсов перед студентами стоит задача не только усвоить теоретический материал, ознакомиться с основными теоретическими представлениями, но и научиться применять их на практике к конкретным объектам и реакциям. Необходим переход от пассивного усвоения курса к активному, для чего чрезвычайно важна самостоятельная работа. Именно для такой самостоятельной работы и предназначено данное пособие. Для этого оно содержит, помимо теоретического материала, ряд практических задач и вопросов. Применение полученных теоретических знаний к решению проблем, возникающих при анализе реальных экспериментальных данных, позволяет более глубоко усвоить курс и помогает молодому исследователю при переходе к практической деятельности.

Сборник составлен на основании оригинальных литературных данных и собственных научных результатов авторов с включением заданий учебника “The Organometallic Chemistry of the Transition Metals”/ R. H. Crabtree –5<sup>th</sup> ed., 2009, Wiley, 506 p.

## **Общие сведения о строении и свойствах элементоорганических соединений переходных металлов**

К элементоорганическим соединениям переходных металлов относят соединения элементов побочных подгрупп периодической системы (*d*- и *f*-элементов), в которых присутствует связь элемент-углерод (M–C). Очень часто область элементоорганической химии переходных металлов расширяют, включая в рассмотрение не содержащие связь M–C соединения, например фосфиновые комплексы переходных металлов, являющиеся важными (пре)катализаторами многих катализируемых органических реакций, в которых хотя бы на одной из стадий процесса происходит образование связи M–C.

Элементоорганическую химию переходных и непереходных элементов часто рассматривают отдельно, что связано с особенностями строения и свойств соединений переходных и непереходных элементов. Для переходных элементов (далее мы будем рассматривать *d*-элементы, если иное специально не оговорено) характерно наличие девяти валентных орбиталей — одной *ns*, трех *np* и пяти (*n*-1) *d*. В этом случае на заполненной валентной оболочке должно находиться 18 электронов, и, если для непереходных элементов правило октета почти всегда выполняется, для переходных элементов полное заполнение валентной оболочки скорее является закономерностью, а не правилом. Это проявляется в том, что стабильные элементоорганические соединения переходных металлов чаще всего содержат металлоцентр с заполненной 18-электронной оболочкой, но есть много случаев образования стабильных соединений, валентная оболочка металлоцентров в которых включает иное число электронов. Тем не менее, число валентных электронов металлоцентра является важной характеристикой соединения. Подсчет числа валентных электронов атома металла в составе комплекса позволяет предсказывать устойчивость, реакционную способность и каталитическую активность соединений.

Элементоорганическая химия переходных металлов тесно связана с координационной химией, поскольку элементоорганические

соединения могут быть рассмотрены как особая группа координационных соединений. Поэтому этот раздел химии использует те же термины и понятия, что и координационная химия. К терминам координационной химии, которые далее будут использованы в сборнике можно отнести: металлоцентр, лиганд, координационное число, дентатность, гаптичность, внешняя и внутренняя координационные сферы, *d*-конфигурация металлоцентра, степень окисления металлоцентра, число валентных электронов. При рассмотрении особенностей строения и реакционной способности элементоорганических соединений используются представления о хелатном эффекте, кинетическом и статическом транс-влиянии, теории ЖМКО, теории поля лигандов. С точки зрения координационной химии элементоорганические соединения переходных металлов относятся к комплексам с *C*-донорными лигандами. Типичные лиганды в элементоорганической химии, например, СО и алкены — мягкие основания Льюиса, лиганды сильного поля, обладающие выраженным транс-влиянием.

Свойства связи М–С в элементоорганических соединениях переходных металлов при движении в рамках периода или подгруппы изменяются в меньшей степени, чем таковые для соединений непереходных элементов, и в заметной степени зависят от характера органического лиганда, связанного с центральным атомом. Поэтому рассмотрение особенностей строения элементоорганических соединений переходных металлов удобней проводить, исходя из природы органического лиганда (Приложение 1). К основным классам элементоорганических соединений переходных металлов относятся комплексы с нейтральными кабронильными, карбеновыми, изоцианидными, алкеновыми, алкиновыми лигандами, а также с анионными алкильными, алкенильными, алкинильными группами. Отдельные группы образуют комплексы с циклическими ароматическими лигандами — анионными (циклопентадиенильные комплексы и родственные им соединения) и нейтральными (ареновые комплексы и родственные им соединения).

Особенностью образования связи М–С в элементоорганических соединениях переходных металлов является одновременное прямое и обратное донирование электронной плотности.

Прямое донирование электронной плотности происходит с заполненных орбиталей лиганда на подходящие по симметрии вакантные

орбитали металлоцентра, в результате образуется  $\sigma$ -связь металл-лиганд. Обратное донирование возможно в том случае, когда металлоцентр обладает частично заполненной валентной оболочкой (для  $d^n$  металлоцентров  $n > 0$ ). Также для обратного донирования необходимо, чтобы у лиганда были низко лежащие свободные молекулярные орбитали, подходящие по симметрии для перекрывания с орбиталями металлоцентра. При обратном донировании электронная плотность с валентных орбиталей металлоцентра подается на вакантные орбитали лиганда, происходит образование  $\pi$ -связи. Лиганды различаются по способности участвовать в образовании связи по механизму обратного  $\pi$ -донирования, эта способность наиболее выражена у таких лигандов, как CO, алкены, алкины, арены. Одновременное прямое донирование электронной плотности на металлоцентр по системе  $\sigma$ -связи и обратное донирование на лиганд по системе  $\pi$ -связи приводят к образованию относительно прочной связи металл-лиганд.

## Основные группы элементоорганических соединений переходных металлов

**Комплексы с карбонильными лигандами.** CO относится к лигандам — нейтральным двухэлектронным донорам. Благодаря выраженному обратному донированию (Рис. 1) карбонильные лиганды стабилизируют комплексы металлоцентров в низких степенях окисления, богатых электронами, доступными для обратного донирования. Бинарные нейтральные карбонильные комплексы известны для многих переходных металлов 3d ряда, для металлов середины рядов 4d и 5d (Табл. 1). Характерна стабилизация многоядерных кластеров карбонильными лигандами.

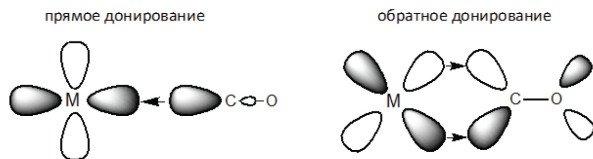


Рис. 1. Образование связи М—СО в комплексе переходного металла с карбонильным лигандом

Таблица 1. Устойчивые бинарные нейтральные карбонильные комплексы переходных металлов

Ряд/группа	5	6	7	8	9	10
3d	V(CO) <sub>6</sub>	Cr(CO) <sub>6</sub>	Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	Fe(CO) <sub>5</sub> Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub> Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> Co <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> Co <sub>6</sub> (CO) <sub>16</sub>	Ni(CO) <sub>4</sub>
4d		Mo(CO) <sub>6</sub>	Tc <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	Ru(CO) <sub>5</sub> Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	Rh <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub>	
5d		W(CO) <sub>6</sub>	Re <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	Os(CO) <sub>5</sub> Os <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	Ir <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub> Ir <sub>6</sub> (CO) <sub>16</sub>	

Связь М–СО может быть описана тремя резонансными структурами (Рис. 2). Вклад формы **a** определяется только прямым донированием, обратное донирование приводит к более значимому вкладу форм **b** и **c**.

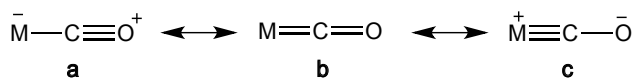


Рис. 2. Резонансные структуры фрагмента М–СО.

Для идентификации и параметризации карбонильных соединений значимым методом является ИК спектроскопия. Поглощение несвязанного карбонила лежит в области 2143 см<sup>-1</sup>. Координация к металлоцентру приводит к изменению кратности связи (см. Рис. 2), что сказывается на положении полосы поглощения ν(CO). Увеличение вклада обратного донирования снижает частоту поглощения (Табл. 2).

Таблица 2. Положение полосы ν(CO) в ИК спектрах нейтральных, катионных и анионных карбонильных комплексов

Соединение	ν <sub>ср</sub> (CO), см <sup>-1</sup>	Соединение*	ν <sub>ср</sub> (CO)
CO	2143	Mn(CO) <sub>6</sub> <sup>+</sup>	2090
Ni(CO) <sub>4</sub>	2057	(MeNH <sub>2</sub> )Mn(CO) <sub>5</sub> <sup>+</sup>	2043
Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	2044	(en)Mn(CO) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	2000
Fe(CO) <sub>5</sub>	2023	(tren)Mn(CO) <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1960
Mn <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub>	2013	Co(CO) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1890



Соединение	$\nu_{\text{cp}}(\text{CO}), \text{см}^{-1}$	Соединение*	$\nu_{\text{cp}}(\text{CO})$
$\text{Mo}(\text{CO})_6$	2004	$\text{Fe}(\text{CO})_4^{2-}$	1790
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	2000		
$\text{W}(\text{CO})_6$	1998		
$\text{V}(\text{CO})_6$	1976		

\*en — этилендиамин, tren — диэтилентриамин

Степень смещения полосы в область низких частот свидетельствует об общей электронодонорной способности металлоцентра, которая определяется положением в периоде, степенью окисления металлоцентра, общим зарядом комплекса и лигандным окружением. ИК-спектроскопия смешаннолигандных карбонильных комплексов может быть удобным инструментом изучения общей донорно/акцепторной способности лигандов.

Как правило, комплексы с карбонильными лигандами подчиняются закономерности 18 электронов в валентной оболочке. Молекула CO имеет малый размер и обычно координируется линейно, поэтому для карбонильных лигандов характерно образование комплекса с максимальным для данной *d*-конфигурации металлоцентра координационным числом.

Чаще всего для карбонильного лиганда подразумевается торцевая координация, однако иногда карбонильные лиганды выступают в роли мостиковых лигандов, связывая два ( $\mu_2$ -CO) или три металлоцентра ( $\mu_3$ -CO). Мостиковая координация приводит к понижению частоты  $\nu(\text{CO})$  лиганда (Рис. 3). Мостиковая координация CO характерна для кластеров металлов в низких степенях окисления.

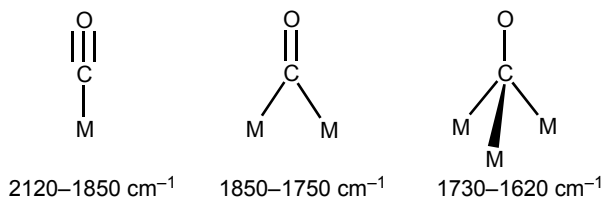


Рис. 3. Типы координации CO и характерные значения частот  $\nu(\text{CO})$  в бинарных комплексах.

Карбонильные лиганды способны стабилизировать металлы в отрицательных степенях окисления в составе анионных карбонилметаллатов, например  $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ . В таких комплексах металлоцентр обогащен электронной плотностью, что сказывается на положении полосы поглощения  $\nu(\text{CO})$  (см. Таблицу 2). Анионные карбонилметаллаты являются сопряженными основаниями гидридов карбонилметаллатов, например  $[\text{FeH}_2(\text{CO})_4]$  ( $\text{p}K_{\text{a}} 4.7$ ),  $[\text{CoH}(\text{CO})_4]$  ( $\text{p}K_{\text{a}} 1.0$ ), проявляющих кислотные свойства.

Для карбонильных комплексов наиболее характерны следующие свойства:

1. Реакции замещения карбонильных лигандов, благодаря чему карбонильные комплексы являются удобными предшественниками для получения других элементоорганических производных.
2. Нуклеофильная атака на атом углерода карбонильного лиганда. Сочетание нуклеофильной атаки с последующей электрофильной атакой на атом кислорода лиганда позволяет получать карбеновые комплексы Фишера.
3. Реакции миграционного внедрения. Находящиеся в координационной сфере карбонил и алкильная группа подвергаются 1,1-миграционному внедрению с образованием ацильного лиганда.
4. Электрофильная атака на металлоцентр в анионных карбонилметаллатах.

**Комплексы с фосфинами и родственными лигандами.** Третичные фосфины,  $\text{PR}_3$ , часто используются в металлоорганической химии, потому что они представляют собой одну из немногих серий лигандов, в которых электронные и стерические свойства можно целенаправленно менять систематическим и предсказуемым образом в очень широком диапазоне путем варьирования радикала R. Кроме того, они способны стабилизировать комплексы состава  $(\text{R}_3\text{P})_n \text{M-L}$  с исключительно широким спектром лигандов, представляющих интерес для химика-металлоорганика. В химии комплексов переходных металлов с органическими лигандами фосфины обычно играют роль вспомогательного лиганда, но иногда могут непосредственно принимать участие в реакциях.

Как и  $\text{NH}_3$ , фосфины имеют неподеленную пару на центральном атоме, которая может быть передана металлу. Но, в отличие от аммиа-

ка, они также проявляют свойства  $\pi$ -кислот. Эта способность зависит от природы групп R, присутствующих в лиганде  $\text{PR}_3$ . Для алкилфосфинов  $\pi$ -кислотность является слабой; более электроотрицательные арильная и алкоксигруппа более эффективны в повышении кислотности. В предельном случае  $\text{PF}_3$  (максимальный акцепторный эффект заместителя)  $\pi$ -кислотность становится такой же, как и для CO. При этом роль акцепторов играют  $\sigma^*$ -орбитали связи P–R (Рис. 4):

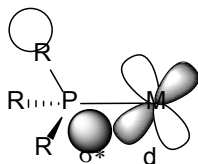


Рис. 4. Конический угол *фосфинового лиганда*.

Когда группа R становится более электроотрицательной, энергия связывающей и разрыхляющей орбиталей P–R уменьшается. В то же время связывающая  $\sigma$ -орбиталь связи P–R в большей степени локализуется на заместителе R, а в  $\sigma^*$ -орбитали увеличивается вклад фосфора. Поэтому увеличивается размер компоненты  $\sigma^*$ -орбитали, которая направлена в сторону металла. Оба этих фактора делают вакантную  $\sigma^*$ -орбиталь более доступной для обратного  $\pi$ -донирования. Конечный порядок увеличения  $\pi$ -кислотного характера фосфиновых лигандов по сравнению с CO в результате таков:



Электронный эффект различных лигандов  $\text{PR}_3$  можно настроить, варьируя группу R. Этот эффект был описан Толманом, который сравнил частоты колебания  $\nu_{(\text{CO})}$  ряда комплексов типа  $\text{LNi(CO)}_3$ , содержащих разные лиганды  $\text{PR}_3$  (Табл. 3). Более донорные фосфины увеличивают электронную плотность на Ni, который частично передает ее на карбонильные лиганды путем обратного  $\pi$ -донирования. Это, в свою очередь, снижает  $\nu_{(\text{CO})}$  за счет уменьшения порядка связи вследствие увеличения электронной плотности на разрыхляющих орбиталях CO. Легкость точного определения  $\nu_{(\text{CO})}$  позволила Толману создать количественную шкалу электронных эффектов фосфиновых лигандов (параметр Толмана). В случае хелатных бидентатных

лигандов для этой цели могут быть использованы частоты  $\nu_{(\text{CO})}$  комплексов  $\text{L}_2\text{Mo}(\text{CO})_4$ .

Таблица 3. Электронные эффекты фосфиновых лигандов по Толману.

Фосфин в составе комплекса $[\text{NiL}(\text{CO})_3]$	$\nu(\text{CO}), \text{cm}^{-1}$
$\text{PBu}'_3$	2056
$\text{PCy}_3$	2056
$\text{PMe}_3$	2064
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4})_3$	2066
$\text{PPh}_3$	2069
$\text{P}(\text{OMe})_3$	2079
$\text{P}(\text{OPh})_3$	2085
$\text{PF}_3$	2110

Второй важной особенностью  $\text{PR}_3$  как лиганда является возможность регулировать размер путем изменения R. Молекулы CO настолько малы, что их может связываться с металлоцентром столько, сколько необходимо для достижения 18-электронного валентного слоя. В отличие от этого, в случае фосфинов только определенное количество лигандов (в зависимости от объема) может координироваться к металлу. Поэтому становится возможностабилизировать комплексы металлов с низким координационным числом, используя громоздкие лиганды  $\text{PR}_3$ . Это позволяет «оставить место» для небольших слабо координирующихся лигандов, что было бы исключено прямой конкуренцией с меньшим лигандом, таким как  $\text{PMe}_3$  или CO. Обычно максимальное количество фосфинов, которые могут связываться с одним атомом металла, составляет два для  $\text{PCy}_3$  или  $\text{P}(i\text{-Pr})_3$ , три или четыре для  $\text{PPh}_3$ , четыре для  $\text{PMe}_2\text{Ph}$  и пять или шесть для  $\text{PMe}_3$ . Примерами стабильных комплексов, демонстрирующих это явление, являются  $\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2$  и  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3]^+$  (оба являются координационно ненасыщенными), которые стабилизируются объемными фосфинами, и  $\text{W}(\text{PMe}_3)_6$ , представляющий собой редкий случай гексакис-фосфинового комплекса.

Количественное описание стерических эффектов фосфинов также было сделано Толманом. Для этого он использовал понятие «конический угол». Этот параметр представляет собой угол конуса,

который будет содержать весь фосфиновый лиганд, когда вершина конус находится у металла, а заместители R повернуты так, чтобы занимать максимальный объем с учетом Ван-дер-Ваальсовых радиусов всех атомов (Рис. 5). Хотя процедура выглядит довольно приближенной, полученные углы были успешно использованы в объяснении поведения широкого спектра комплексов (Табл. 4).

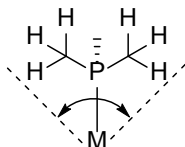


Рис. 5. Конический угол фосфинового лиганда.

Таблица 4. Стерические эффекты фосфиновых лигандов по Толману.

Фосфин в составе комплекса $[\text{NiL}(\text{CO})_3]$	Конический угол, °	Фосфин в составе комплекса $[\text{NiL}(\text{CO})_3]$	Конический угол, °
$\text{PH}_3$	87	$\text{P}(\text{OPh})_3$	128
$\text{P}(\text{OCH}_2)_3\text{CR}$	101	$\text{PEt}_3$	132
$\text{PF}_3$	104	$\text{PPh}_3$	145
$\text{P}(\text{OMe})_3$	107	$\text{PPh}_2\text{Bu}'$	157
$\text{PMe}_3$	118	$\text{PPhBu}'_2$	170
$\text{PMe}_2\text{Ph}$	122	$\text{PCy}_3$	170
$\text{Ph}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PPh}_2$	123	$\text{PBu}'_3$	182

**Комплексы с алкильными и родственными лигандами.** Алкильные комплексы металлов образуются в результате связывания алкильного аниона с катионом металла. При связывании алкильный анион стабилизируется в различной степени в зависимости от электроотрицательности соответствующего металла и его степени окисления. Алкилы электроположительных ранних переходных металлов, таких как Ti или Zr иногда называют полярными металлоорганическими соединениями, поскольку алкильный анион в них слабо стабилизирован и легко реагирует с водой и кислородом по связи  $\text{M}-\text{C}$ . При переходе к менее электроположительным металлам (перемещение вправо и вниз по Периодической таблице) эти соединения становятся намного менее реакционноспособными, настолько, что катион  $[\text{Me}-$

$\text{Hg}]^+$  является стабильным в водной серной кислоте и на воздухе.

Стабильность фрагмента R также играет роль. Метильные комплексы металлов наиболее реакционноспособны, так как  $\text{sp}^3$ -гибридизованный анион  $\text{CH}_3^-$  является наименее стабильным. По мере того, как мы переходим к  $\text{sp}^2$ -гибридизованному  $\text{C}_6\text{H}_5^-$  и, в еще большей степени, к  $\text{sp}$ -гибридизованному  $\text{RC}\equiv\text{C}^-$ , где неподеленная пара аниона стабилизируется, находясь на орбитали с большим s-характером, реакционная способность — как свободного аниона, так и соответствующего металлоорганического соединения — падает.

Первым примером алкильного комплекса переходного металла было полученное в 1909 году соединение  $\text{Me}_3\text{PtI}$ . С тех пор вплоть до 50-х годов XX века все попытки получить аналогичные соединения других переходных металлов терпели неудачу. Это было особенно загадочно, потому что к тому времени было показано, что почти каждый непереходный элемент образует стабильные алкилы. Эти неудачи привели к тому, что связи переходный металл-углерод стали считаться очень слабыми. Позднее было показано, что такие связи M–C достаточно прочны (обычно 30–65 ккал/моль). Выяснилось, что причиной синтетических неудач была не столько термодинамика, сколько кинетика. В отличие от алкильных соединений непереходных металлов, существование нескольких простых путей разложения делает многие алкильные комплексы переходных металлов недостаточно стабильными.

Основным путем разложения таких комплексов является  $\beta$ -элиминирование (Рис. 6), в результате которого алкильный комплекс переходного металла превращается в гидрид/алкеновый комплекс. Эта реакция является очень распространенной и может протекать всякий раз, когда выполняются следующие условия:

1. Углерод в алкиле имеет  $\beta$ -водородный заместитель.
2. Фрагмент M–C–C–H может принимать копланарную цисоидную конформацию, которая приближает  $\beta$ -водородный атом к металлу.
3. Металл имеет вакантное координационное место в цис-положении к алкильному лиганду.

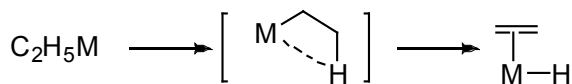


Рис. 6. Реакция  $\beta$ -элиминирования

Реакция осуществляется намного быстрее для  $d^2$  и поздних переходных металлов. Алкильные производные непереходных элементов также могут  $\beta$ -элиминировать, но обычно это происходит намного медленнее. Считается, что причиной этого различия является большая способность  $d$ -металлов стабилизировать соответствующие переходные состояния, которые напоминают агостические алкильные комплексы.

Чтобы получить кинетически стабильный алкил, требуется заблокировать возможность  $\beta$ -элиминирования. Это может случиться в следующих случаях:

1. Алкилы не имеют атома водорода в  $\beta$ -положении ( $WMe_6$ ,  $Ti(CH_2Ph)_4$ ,  $W(CH_2SiMe_3)_6$ ,  $TaCl_2(CH_2CMe_3)_3$ ,  $C_2F_5Mn(CO)_5$ ,  $LAuCF_2CF_2Me$ ,  $Pt(C\equiv CCF_3)_2L_2$ ,  $Pt(CH_2COMe)Cl(NH_3)_2$ );

2.  $\beta$ -Атом водорода не способен приблизиться к металлу по геометрическим или стерическим причинам ( $PtH(C\equiv CH)L_2$ ,  $PdPh_2L_2$ ,  $Cr(CMe_3)_4$ ,  $Cr(CHMe_2)_4$ ,  $CpL'_3MoCH=CHCMe_3$ );

3. Фрагмент  $M-C-C-H$  не может принимать копланарную конформацию (жесткие каркасные алкильные заместители);

4. 18-Электронный комплекс содержит прочно связанные лиганды, которые не будут диссоциировать, что препятствует созданию вакантного координационного места ( $Cr(CO)_2FeCH_2CH_3$ ,  $Cr(CO)_3MoCH_2CH_3$ );

5. Некоторые комплексы  $d^0$ -металлов.

Другим очень распространенным путем разложения алкильных комплексов переходных металлов является восстановительное элиминирование (Рис. 7):

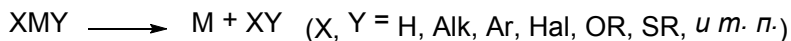


Рис. 7. Реакция восстановительного элиминирования

В принципе, эта реакция возможна для всех комплексов, даже имеющих электронную конфигурацию  $d^0$ , при условии, что существует стабильное состояние окисления металла, на две единицы более восстановленное, чем степень окисления в исходном комплексе. Однако во многих случаях восстановительное элиминирование не происходит по термодинамическим причинам, так как реакция является обратимой. Например, в случае, если  $X$  является алкилом, а  $Y$  —

галогеном, так как для алкилгалогенидов положение равновесия обычно смещено в сторону алкилметаллгалогенида. Однако известны некоторые примеры потери алкилгалогенида. С другой стороны, если  $X = \text{алкил}$ , а  $Y = \text{H}$ , реакция обычно является как термодинамически выгодной, так и кинетически быстрой, поэтому стабильные алкилгидридные комплексы редки. В комплексах, где  $Y = \text{алкил}$ , термодинамика все еще благоприятствует элиминированию, но реакция, как правило, затруднена кинетически.



## Общие сведения о применении комплексов переходных металлов в гомогенном катализе органических реакций

Одной из особенностей современного органического синтеза является широкое использование комплексов переходных металлов в качестве катализаторов различных органических превращений. Причем это относится не только к лабораторным синтезам, но и к крупномасштабным промышленным процессам. Ниже приведены основные органические реакции, которые являются примерами использования гомогенного металлокомплексного катализа (Рис. 8–15):

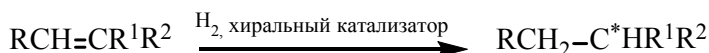


Рис. 8. Реакция асимметрического гидрирования, катализируемая хиральным комплексом переходного металла.

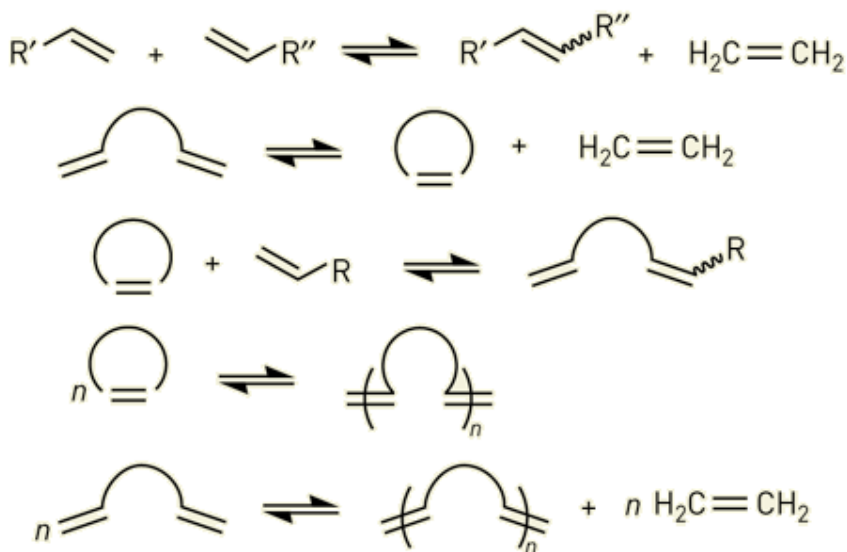


Рис. 9. Основные реакции метатезиса олефинов, катализируемые комплексами рутения

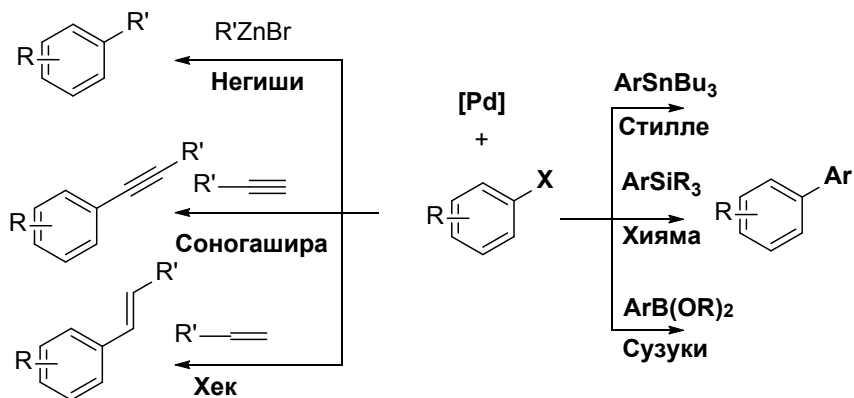


Рис. 10. Основные реакции С–С кросс-сочетания, катализируемые комплексами палладия

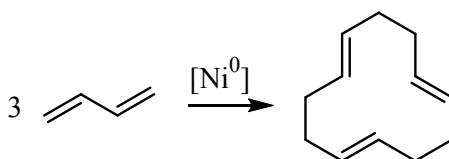


Рис. 11. Получение циклодodeкатриена циклотримеризацией 1,3-бутадиена, катализируемое комплексами никеля

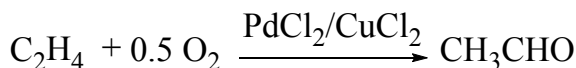


Рис. 12. Гетеролитическое окисление этилена («Вакер»-процесс).

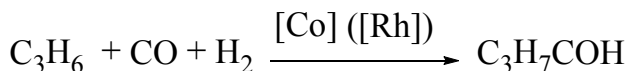


Рис. 13. Реакция гидроформилирования пропилена, катализируемая фосфинокарбонильными комплексами кобальта или родия (оксосинтез).

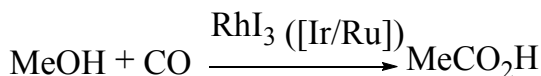


Рис. 14. Карбонилирование метанола, катализируемое комплексами родия (процесс фирмы «Монсанто») или системой комплексов иридия и рутения (процесс фирмы BP).

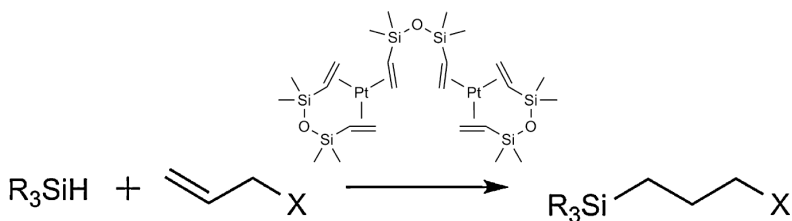


Рис. 15. Гидросилилирование олефинов, катализируемое катализатором Карстеда (комплекс платины)

1. Лабораторные методы, основанные на катализе комплексами переходных металлов:
  - Асимметрическое гидрирование (Нобелевская премия 2001 года);
  - Метатезис олефинов (Нобелевская премия 2005 года);
  - Реакции C–C кросс-сочетания (Нобелевская премия 2010 года).
2. Промышленные гомогеннокаталитические процессы с использованием комплексов переходных металлов:
  - Циклоолигомеризация диенов (получение 1,5-циклооктадиена, получение циклододекатриена);
  - Гетеролитическое окисление алкенов (Вакер-процесс);
  - Реакция гидроформилирования олефинов (оксосинтез);
  - Карбонилирование метанола (процесс «Монсанто», процесс ВР);
  - Гидросилилирование.

Причинами широкого применения комплексов переходных металлов в качестве катализаторов являются:

- Возможность изменения степени окисления (С.О.);
- Возможность изменения координационного числа (К.Ч.; в данном пособии под координационным числом мы будем понимать число занятых координационных мест);
- Наличие орбиталей различной симметрии и заселенности.

В большинстве случаев (и во всех перечисленных выше основных примерах) катализаторами являются комплексы поздних переходных металлов, прежде всего, металлов 8–10 групп периодической системы (Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt). Именно они в наибольшей степени со-

ответствуют упомянутым критериям, особенно, последнему, так как имеют частично заполненную валентную электронную оболочку. Это означает наличие большого числа занятых орбиталей, а значит, и возможность обратного донирования при образовании связи с лигандом.

Наличие орбиталей различной симметрии и заселенности придает металлоцентру следующие важные для возможного катализатора свойства:

- Способность к образованию связей с различными лигандами ( $\sigma$ -,  $\pi$ -,  $\delta$ -связи);
- Влияние на лиганд, которое может проявляться в уменьшении порядка связи (например, в этилене и CO), стабилизации гидридного или алкильного лиганда, уменьшении электронной плотности на лиганде (что облегчает нуклеофильную атаку);
- Способность выступать как в роли кислоты Льюиса, так и в роли основания Льюиса.

В ходе каталитической реакции комплекс переходного металла претерпевает различные превращения, в ходе которых изменяются три основных параметра металлоцентра (С.О., К.Ч. и число валентных электронов, ЧВЭ). Но в итоге после образования продукта реакции комплекс должен вернуться в исходное состояние, чтобы иметь возможность запустить следующий акт реакции. Поэтому механизмы таких реакций принято изображать в виде круга (каталитического цикла), который состоит из отдельных элементарных стадий, в общем случае являющихся обратимыми. Результатом каждой из таких стадий является определенное изменение С.О., К.Ч. и числа валентных электронов, ЧВЭ:

Таблица 5. Изменение электронного и координационного состояний металла в результате каждой из элементарных стадий

Стадия	$\Delta$ С.О.	$\Delta$ К.Ч.	$\Delta$ ЧВЭ
Диссоциация лиганда — основания Льюиса	0	-1	-2
Координация лиганда — основания Льюиса	0	+1	+2
Окислительное присоединение <sup>а</sup>	+2	+2	+2
Восстановительное элиминирование <sup>а</sup>	-2	-2	-2
Внедрение (миграция, $\alpha$ - и $\beta$ -)	0	-1	-2
Элиминирование ( $\alpha$ - и $\beta$ -)	0	+1	+2

Стадия	$\Delta \text{С.О.}$	$\Delta \text{К.Ч.}$	$\Delta \text{ЧВЭ}$
Окислительная сшивка	+2	0	-2
Восстановительное расщепление	-2	0	+2

<sup>a</sup> В случае протекания согласованного процесса через трехцентровое переходное состояние.

Влияние различных факторов на принципиальную возможность или невозможность, а также на легкость протекания той или иной стадии можно оценить с помощью данной табл. 5. Так, например, стадии, протекающие с увеличением координационного числа, будут невозможны для координационно насыщенного комплекса без предварительной стадии, уменьшающей координационное число. А участие в реакции восстановительного элиминирования предпочтительно для координационно-насыщенных комплексов металлов в высоких степенях окисления. Поэтому данные параметры надо учитывать при прогнозировании каталитической активности комплексов в органических реакциях.

Важность влияния тех или иных факторов на скорость протекания всех реакций каталитического цикла в целом (то есть на скорость каталитической реакции) предсказать значительно сложнее, так как на разные элементарные стадии они влияют по-разному. При этом важно уметь оценивать относительную скорость тех или иных стадий цикла, то есть вычленять среди них скоростьопределяющую стадию. При смене реагентов, лиганда или металлоцентра в рамках одного механизма скоростьопределяющая стадия может меняться. Так, например, при переходе в реакции карбонилирования метанола от родиевого катализа (процесс «Монсанто») к иридиевому (процесс ВР) скоростьопределяющей стадией становится восстановительное элиминирование продукта вместо окислительного присоединения к субстрату. Это означает, что для повышения эффективности процесса необходимо использовать совершенно другие рычаги влияния на систему. Такая сложность механизма каталитических процессов увеличивает важность правильного анализа наблюдаемых при изучении реакции экспериментальных данных, чему посвящена последняя часть данного учебного пособия.

## Вопросы и задачи

### Строение комплексных соединений переходных металлов с органическими лигандами

1. Приведите шесть примеров комплексов переходных металлов в различных степенях окисления (определенных с использованием ионной модели) с органическими лигандами, подчиняющихся правилу 18 электронов.

2. Определите количество валентных электронов в комплексах, являющихся решением задачи 1, с использованием ковалентной модели.

3. Приведите пример комплекса хрома, имеющего эмпирическую формулу  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Cr}$  и подчиняющегося правилу 18 электронов.

4. Используя ионную и ковалентную модель, определите число валентных электронов центрального атома в комплексе  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Me}]$ .

5. Полагая, что для комплексов выполняется правило 18 электронов, установите формулу соединения (найдите  $n$ ):  $\text{Os}(\eta^5\text{-Cp})(\text{CO})_n^+$ ,  $\text{W}(\text{H})_2(\text{CO})_n(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{HV}(\text{CO})_n(\text{dppe})$  (dppe — бис(дифенилфосфино)этан).

6. Полагая, что для металлоцентров выполняется правило 18 электронов, установите заряд комплексов:  $\text{W}(\text{CO})_5\text{Cl}$ ,  $\text{Re}(\text{dppe})_2(\text{N}_2)\text{Cl}$ ,  $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3$ .

7. Предскажите гаптность лигандов в комплексах:  $\text{Fe}(\text{PR}_3)_3(\text{C}_6\text{H}_6)$ ,  $\text{CpReMe}(\text{NO})(\text{CO})(\text{PMe}_3)$ .

8. Подсчитайте число валентных электронов и степень окисления центрального атома для следующих комплексов:  $\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{V}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Ti}(\text{Np})_4$  (Np — неопентил,  $\text{CH}_2\text{CMe}_3$ ). Объясните, почему в этих случаях правило 18 электронов не выполняется.

9. Эксперимент показывает, что в комплексе титана с двумя лигандами  $\text{MeN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NMe}$  каждый лиганд связан с центральным атомом

металла двумя атомами азота. Предложите три различных структуры этого комплекса  $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2)_2$  с тремя различными степенями окисления металла.

10. В плоскоквадратных комплексах Ni и Pd цис- и транс- $\text{Ph}_2\text{ML}_2$  фенильные лиганды могут находиться в плоскости комплекса или вращаться вокруг оси связи металл-углерод. Предскажите, какая конформация будет более устойчива для подобных комплексов.

11. Предложите наиболее вероятную структуру комплекса с аллильным лигандом  $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Br}(\text{PEt}_3)_2]$ . Какие изомеры возможны для этого соединения?

12. Соединение, имеющее брутто-формулу  $\text{Ru}\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3\}_3\text{Cl}_2$  обладает электропроводностью в растворе (электролит 1:1 типа). Предложите структуру соединения, учитывая, что для рутения выполняется правило 18 электронов.

### Свойства и реакционная способность комплексных соединений переходных металлов с органическими лигандами

13. Расположите комплексы  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ ,  $\text{IrMe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$  в порядке увеличения частоты колебания  $\nu(\text{CO})$ .

14. Расположите комплексы в порядке возрастания длины связи  $\text{C}=\text{C}$ :  $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ ,  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2(\text{CN})_4\}]$  и  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$ . Как координация скажется на величине частоты колебания  $\nu(\text{C}=\text{C})$ ?

15. Для какого комплекса нуклеофильная атака на лиганд будет протекать легче:  $[\text{ReCl}(\text{dppe})_2(\text{CNPh})]$  или  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{CNPh})]$ ?

16. Комплексы  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  и  $\text{Co}(\text{lin-NO})(\text{CO})_3$  имеют тетраэдрическое строение. Для первой реакции замещения происходят по диссоциативному механизму, для второго — по ассоциативному. Объясните причину различия.

17. Комплекс  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  реагирует под действием микроволнового облучения с аминами и фосфинами с образованием продуктов состава  $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2$ . Продукт реакции исходного комплекса с пиперидином проявляет в ИК спектре 4 полосы в области ва-

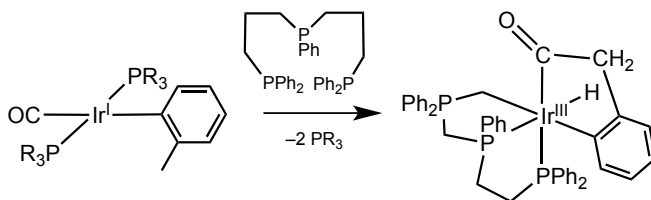
лентных колебаний CO (2013, 1934, 1887, 1819  $\text{см}^{-1}$ ), тогда как продукт реакции с  $\text{PPh}_3$  — только 2 полосы (1953, 1896  $\text{см}^{-1}$ ). Объясните наблюдаемое различие и приведите структуру продуктов реакции.

18. Комплекс транс-(Cl)-[RuCl<sub>2</sub>(bpy)(CO)<sub>2</sub>] в растворе MeCN под действием УФ образует новое соединение. Напишите уравнение реакции. Запишите структурные формулы возможных изомеров продукта, предположите, какой из изомеров будет наиболее стабилен, объясните причину.

19. Комплекс [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] стехиометрически декарбонирует PhCHO с образованием PhH и [RhCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]. В то же время комплекс [RhCl(dppe)<sub>2</sub>] катализирует подобный процесс. Объясните причину различия. Предложите механизм реакции.

20. Объясните причину неустойчивости комплексов переходных металлов с алкильными лигандами. Как можно стабилизировать алкильные комплексы? Приведите примеры.

21. Предложите механизм реакции:



22.  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  реагирует с  $\text{AlMe}_3$  с образованием  $\text{Cr}_2\text{Ti}(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-CH}_2)\text{AlMe}_2$ . Предложите механизм образования этого соединения. Где применяется образующийся комплекс?

23. Комплекс [RuCl<sub>2</sub>(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(=CHPh)] (катализатор Граббса, используется в реакции метатезиса олефинов) при взаимодействии с алкеном  $\text{EtOCH}=\text{CH}_2$  образует новый комплекс и один эквивалент нового алкена, после чего реакция прекращается. Напишите уравнение реакции. Почему реакция протекает как стехиометрическая, а не каталитическая?

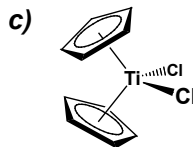
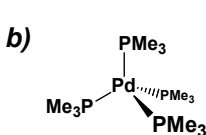
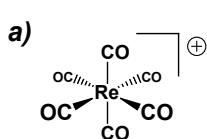


## Элементарные стадии в гомогенном металлокомплексном катализе

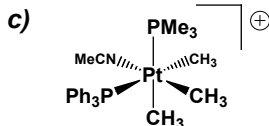
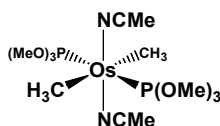
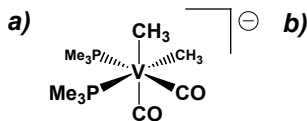
24. Предскажите порядок реакционной способности в реакции окислительного присоединения HCl для следующих комплексов:



25. Предскажите порядок реакционной способности в реакции окислительного присоединения  $\text{Cl}_2$  для следующих комплексов:



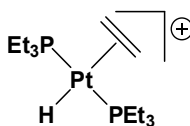
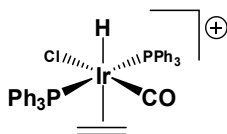
26. Предскажите порядок реакционной способности в реакции восстановительного элиминирования для следующих комплексов:



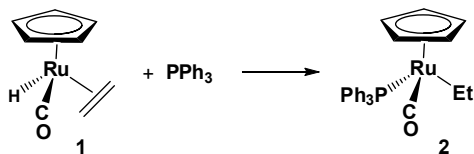
27. Аддукты HCl и комплексов  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  и  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$  стабильны, а аддукты HCl и комплексов  $\text{IrMe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$  и  $\text{IrPh}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$  — нет. Почему?

28. Комплекс  $\text{Pt}(\text{PR}_3)_4$  при реакции с HCl образует комплекс  $\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2$ . Тот же продукт образуется при реакции с *t*-BuCl. Объясните. Какие еще органические и неорганические вещества (помимо комплексов платины) образуются при этих реакциях?

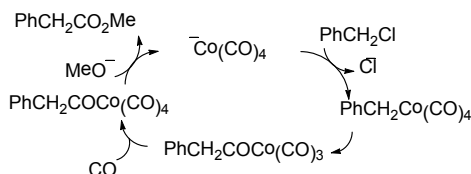
29. Почему ни для одного из приведенных ниже комплексов не наблюдается реакция внедрения при комнатной температуре?



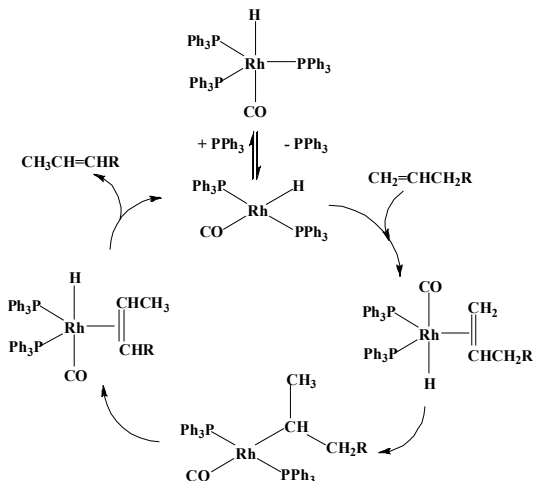
30. Через какие две стадии и в каком порядке протекает следующий процесс:



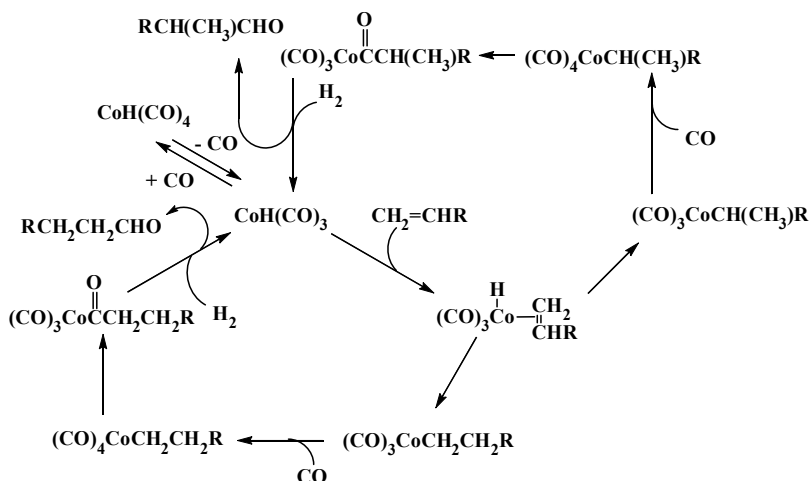
31. Из каких элементарных стадий состоит каталитический цикл реакции карбонилирования бензилхлорида при повышенном давлении окиси углерода? Определите координационное число (К.Ч.), степень окисления (С.О.) и число валентных электронов для всех комплексов кобальта, участвующих в процессе:



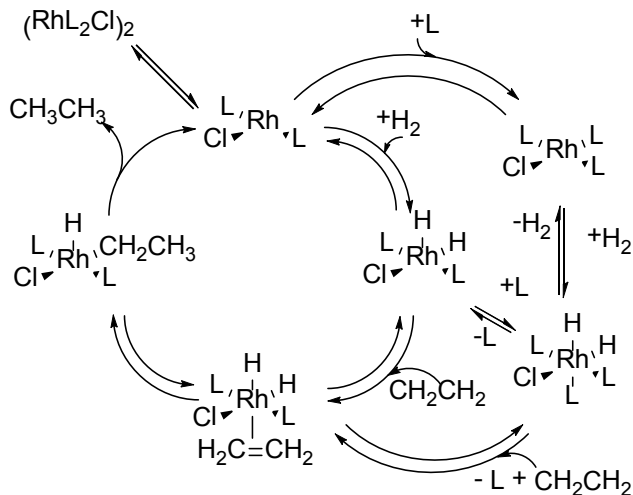
32. Из каких элементарных стадий состоит каталитический цикл реакции изомеризации алкенов, катализируемой комплексом  $\text{RhH(CO)L}_3$ ? Определите К. Ч., С.О. и число валентных электронов для всех комплексов родия, участвующих в процессе:



33. Из каких элементарных стадий состоит каталитический цикл реакции гидроформилирования? Определите К. Ч., С.О. и число валентных электронов для всех комплексов кобальта, участвующих в процессе:

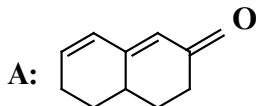


34. Из каких элементарных стадий состоит каталитический цикл реакции гидрирования алкенов, катализируемого комплексом  $(\text{RhClL}_2)_2$ ? Определите К. Ч., С.О. и число валентных электронов для всех комплексов родия, участвующих в процессе:



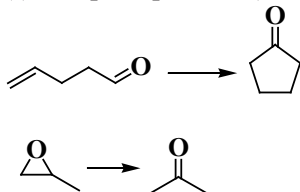
## Органические реакции, катализируемые комплексами переходных металлов

35. Соединение А гидрируется многими гомогенными катализаторами. При этом главным продуктом является кетон  $C_{10}H_{16}O$ , но в небольших количествах образуется также соединение В, имеющее брутто-формулу  $C_{10}H_{12}O$  и обладающее кислотным характером. Что это за продукт? Каков механизм его образования?



36. Может ли комплекс  $Rh(\text{triphos})Cl$  катализировать гидрирование алкенов? Что изменится при добавлении к этому комплексу  $BF_3$ ? ( $\text{triphos} = Ph_2PCH_2CH_2CH_2P(Ph)CH_2CH_2CH_2PPh_2$ )

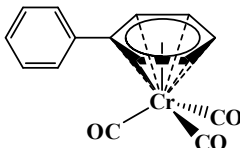
37. Предложите механизм реакций, приведенных ниже, которые катализируются комплексом  $Rh(I)$ , например,  $RhCl(PPh_3)_3$ :



38. Комплекс  $(\eta^6\text{-PhH})Mo(CO)_3$  катализирует гидрирование 1,3-диенов до цис-олефинов. Каков механизм его действия, могут ли алкены гидрироваться с использованием этого катализатора?

## Ответы и решения

3. Одно из возможных решений приведено на рисунке. Это ( $\eta^6$ -бифенил)трикарбонилхром:



4. Пошаговое решение для  $[\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{Me}]$  приведено в таблице:

Ковалентная модель	Ионная модель
<p>Fe—металл 8 группы, 8 электронов,            Cr—лиганд типа <math>\text{L}_2\text{X}</math>, 5 электронов,            Me—лиганд X, образующий связь по ковалентному механизму, 1 электрон,            CO—лиганд L, образующий связь по донорно-акцепторному механизму, 2 лиганда по 2 электрона, всего 4,            Заряд комплекса—0.</p>	<p>Заряд комплексной частицы 0, присутствует два анионных лиганда (<math>-2</math>),            степень окисления железа +2,            Fe—металл 8 группы, число электронов <math>\text{Fe}^{2+}</math>: <math>8-2=6</math>,            Cr—лиганд—донор 6 электронов,  <math>\text{Me}^-</math>—донор одной неподеленной пары, 2 электрона,            CO—донор одной неподеленной пары, 2 лиганда по 2 электрона, всего 4.</p>
ИТОГО: $8+5+1+4+0=18$	ИТОГО: $6+2+6+4=18$

5. Для решения задачи надо составить уравнение, по которому определяется число валентных электронов (ЧВЭ):

ЧВЭ = номер группы металла (в «длинной» Периодической таблице) — степень окисления металла + число лигандов · дентатность лигандов · 2 (ионная модель).

ЧВЭ = номер группы металла (в «длинной» Периодической таблице) + число лигандов-доноров неподеленной пары · дентатность лигандов · 2 + число лигандов-доноров неспаренного электрона · дентатность лигандов — заряд комплекса (ковалентная модель).

Учитывая, что ЧВЭ = 18, находим число лигандов n.

Решение с использованием ионной модели.

**Os( $\eta^5$ -Cp)(CO) $_n$** <sup>+</sup>: 8 (атом осмия)—2 (степень окисления) + 6 (тридентатный лиганд  $\eta^5$ -Cp) +  $n \cdot 2$  (лиганды CO) = 18 электронов. Отсюда  $n = 3$ .

**W(H) $_2$ (CO) $_n$ (PPh $_3$ ) $_2$** : 6 (атом вольфрама)—2 (степень окисления) +  $2 \cdot 2$  (два гидридных лиганда) +  $2 \cdot 2$  (два фосфина) +  $n \cdot 2$  (лиганды CO) = 18 электронов. Отсюда  $n = 3$ .

**HV(CO) $_n$ (dppe)**: 5 (атом ванадия)—1 (степень окисления) + 2 (гидридный лиганд) +  $2 \cdot 2$  (бидентатный фосфин) +  $n \cdot 2$  (лиганды CO) = 18 электронов. Отсюда  $n = 4$ .

Решение с использованием ковалентной модели.

**Os( $\eta^5$ -Cp)(CO) $_n$** <sup>+</sup>: 8 (атом осмия) + 5 (лиганд  $\eta^5$ -Cp) +  $n \cdot 2$  (лиганды CO)—1 (заряд комплекса, равный +1) = 18 электронов. Отсюда  $n = 3$ .

**W(H) $_2$ (CO) $_n$ (PPh $_3$ ) $_2$** : 6 (атом вольфрама) +  $2 \cdot 1$  (два атома водорода) +  $2 \cdot 2$  (два фосфина) +  $n \cdot 2$  (лиганды CO) = 18 электронов. Отсюда  $n = 3$ .

**HV(CO) $_n$ (dppe)**: 5 (атом ванадия) + 1 (атом водорода) +  $2 \cdot 2$  (бидентатный фосфин) +  $n \cdot 2$  (лиганды CO) = 18 электронов. Отсюда  $n = 4$ .

6. Для решения задачи надо составить уравнение, по которому определяется ЧВЭ. Зная, что ЧВЭ = 18, определяем заряд комплекса Z:

Для решения использована ковалентная модель.

**W(CO) $_5$ Cl**: 6 (атом вольфрама) +  $5 \cdot 2$  (пять лигандов CO) + 1 (атом Cl)—Z (заряд комплекса) = 18 электронов. Отсюда  $Z = -1$ .

**Re(dppe) $_2$ (N $_2$ )Cl**: 7 (атом рения) +  $4 \cdot 2$  (два бидентатных фосфина) + 2 (молекулярный азот) + 1 (атом хлора)—Z (заряд комплекса) = 18 электронов. Отсюда  $Z = 0$ .

**(C $_7$ H $_7$ )Mo(CO) $_3$** : 6 (атом молибдена) + 7 (лиганд  $\eta^7$ -C $_7$ H $_7$ ) +  $3 \cdot 2$  (три лиганда CO)—Z (заряд комплекса) = 18 электронов. Отсюда  $Z = +1$ .

7. Полагая, что правило 18 электронов выполняется, находим, что арен в комплексе **Fe(PR $_3$ ) $_3$ (C $_6$ H $_6$ )** занимает два координационных места. Ионная модель: 8 (атом железа)—0 (степень окисления) +  $2 \cdot 3$  (три фосфиновых лиганда) +  $2 \cdot 2$  (арен) = 18 электронов, ковалентная модель: 8 (атом железа) +  $2 \cdot 3$  (три фосфиновых лиганда) +  $2 \cdot 2$  (арен) = 18 электронов, то есть это **Fe(PR $_3$ ) $_3$ ( $\eta^4$ -C $_6$ H $_6$ )**.

Для **CpReMe(NO)(CO)(PMe $_3$ )** возможно два решения. При линейной координации NO получаем:

7 (атом рения)—1 (степень окисления Re) + 2 (линейный NO) + 2 (Me) + 2 (CO) + 2 (фосфин) + 4 ( $\eta^3$ -циклопентадиенил) = 18 электронов (ионная модель); 7 (атом рения) + 3 (линейный NO) + 1 (Me) + 2 (CO) + 2 (фосфин) + 3 (циклопентадиенил) = 18 электронов (ковалентная модель) и  $\eta^3$ -**CpReMe(*lin*-NO)(CO)(PMe<sub>3</sub>)**;

При уголковой координации NO:

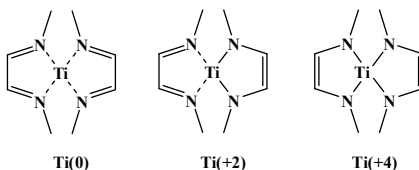
7 (атом рения)—3 (степень окисления) + 2 (уголковый NO) + 2 (Me) + 2 (CO) + 2 (фосфин) + 6 ( $\eta^5$ -циклопентадиенил) = 18 электронов (ионная модель); 7 (атом рения) + 1 (уголковый NO) + 1 (Me) + 2 (CO) + 2 (фосфин) + 5 (циклопентадиенил) = 18 электронов (ковалентная модель) и  $\eta^5$ -**CpReMe(*bent*-NO)(CO)(PMe<sub>3</sub>)**.

8. **IrCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>**; ионная модель 9—1 + 2 + 2·3 = 16 электронов, ковалентная модель 9 + 1 + 2·3 = 16 электронов. Степень окисления металлоцентра +1. Иридий(I) имеет конфигурацию d<sup>8</sup>, для нее характерна устойчивая 16-электронная оболочка и плоско-квадратная геометрия.

**V(CO)<sub>6</sub>**; ионная модель 5—0 + 2·6 = 17 электронов, ковалентная модель 5 + 2·6 = 17 электронов. Степень окисления металлоцентра 0. Стабильность комплекса обусловлена стерическими причинами (октаэдрическая конфигурация), однако он легко восстанавливается до **V(CO)<sub>6</sub><sup>-</sup>** (18 электронная оболочка).

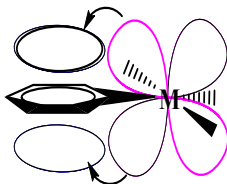
**Ti(Np)<sub>4</sub>**; ионная модель 4—4 + 2·4 = 8 электронов, степень окисления металлоцентра +4. Ковалентная модель 4 + 4 = 8 электронов. Комплекс d-металла начала периода с дефицитом электронов и присутствие стерически загруженных лигандов (Np).

9. Решение задачи основано на том, что бидентатный нейтральный лиганд **MeN=CH-CH=NMe** в комплексе имеет то же количество атомов и порядок связи, как и бидентатный дианионный лиганд **(MeN-CH=CH-NMe)<sup>2-</sup>**. Поэтому для комплекса **Ti(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** можно предложить три различных структуры:



(пунктиром изображены связи с нейтральными лигандами)

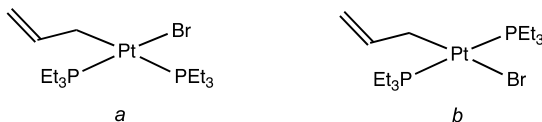
10. С точки зрения электронных факторов наиболее выгодным расположением будет размещение фенильных колец в плоскости комплекса. При этом обратное дативное взаимодействие между вакантными орбиталями ароматических  $\pi$ -систем, находящихся над и под плоскостями фенильных колец, и занятыми орбиталями металла, расположенными над и под плоскостью комплекса (например,  $d_{xz}$ ) будет максимальным:



Со стерической точки зрения более выгодным будет расположение фенильных колец перпендикулярно плоскости квадратного комплекса (как для цис-, так и для транс-комплексов). При этом будут сведены к минимуму неблагоприятные пространственные взаимодействия между различными лигандами.

Таким образом, комбинация этих двух факторов приведет к наименьшей энергии ротамера, в котором оба фенильных кольца развернуты под некоторым острым углом к плоскости комплекса. Величина этого угла зависит от природы металла и лигандов. (Аналогом подобного компромисса между электронными и пространственными факторами в органической химии является, например, бифенил, диэдральный угол в котором составляет около  $40^\circ$ ).

11. Аллильный лиганд  $C_3H_5$  может координироваться как  $\eta^1$ - или  $\eta^3$ -. При  $\eta^3$ -координации получаем 18-электронную оболочку для платины. Степень окисления металлоцентра +2 (комплекс нейтральный, есть два анионных лиганда), то есть это  $d^8$  металлоцентр, для него более устойчива 16-электронная оболочка. Она достигается при координации  $\eta^1$ - $C_3H_5$ . Геометрия комплекса — плоский квадрат и возможно образование двух изомеров:



Стерические факторы более значимы при определении стабильности этих соединений, поэтому более устойчивым будет комплекс с транс-расположением фосфиновых лигандов, то есть комплекс *b*.



12. Комплекс является электролитом, значит, часть хлорид-анионов находятся во внешней сфере. Поскольку указан только брутто-состав, предполагаем, что комплекс может быть как мооядерным, так и би- и полиядерным. Для мооядерного комплекса невозможно предложить структуру, удовлетворяющую условиям задачи. Для би-ядерного возможен следующий вариант:  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3\{\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3\}_6]\text{Cl}$ . При этом каждый атом рутения в степени окисления +2 связан с тремя фосфиновыми лигандами и с тремя мостиковыми атомами хлора, число валентных электронов 18. Удобней расчет с использованием ионной модели:  $6$  (для  $\text{Ru}^{\text{II}}$ ) +  $3 \cdot 2$  (фосфиновые лиганды) +  $3 \cdot 2$  ( $\text{Cl}^-$  лиганды) = 18. В целом заряд биядерного комплексного иона = +1, а один хлорид-анион находится во внешней сфере — комплекс является электролитом типа 1:1.

13. Частота валентных колебаний CO в карбонильных комплексах определяется, в частности, степенью обратного донирования электронной плотности от металлоцентра к карбонильному лиганду, которое приводит к уменьшению порядка связи CO и частоты ее валентного колебания. Чем меньше донорная способность соседних лигандов, тем ниже степень обратного донирования и выше частота валентных колебаний CO. Донорная способность лигандов изменяется следующим образом:  $\text{Me} > \text{Cl}$  и  $\text{PMe}_3 > \text{PPh}_3$ , поэтому  $\nu(\text{CO})$  увеличивается в ряду:  $\text{IrMe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ ,  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ ,  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ .

14. Длина связи в олефиновом лиганде будет определяться степенью обратного донирования электронной плотности от металлоцентра к лиганду, чем оно выше, тем выше заселенность разрыхляющих МО связи  $\text{C}=\text{C}$ , тем больше длина связи. Для комплексов платины(0) степень обратного донирования выше, чем для платины(II). Для  $\text{C}_2(\text{CN})_4$ , содержащего акцепторные заместители, энергия НСМО ниже, чем для  $\text{C}_2\text{H}_4$ , поэтому эффективность перекрывания МО металлоцентра и лиганда и степень обратного донирования также будет выше. Длина связи в комплексах будет возрастать в следующем порядке:  $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ ,  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)]$ ,  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\{\text{C}_2(\text{CN})_4\}]$ .

15. Re — металл 7 группы, степень окисления в комплексе +1; Pd — металл 10 группы, степень окисления в комплексе +2. Чем больше номер группы, тем стабильнее электронная оболочка и меньше

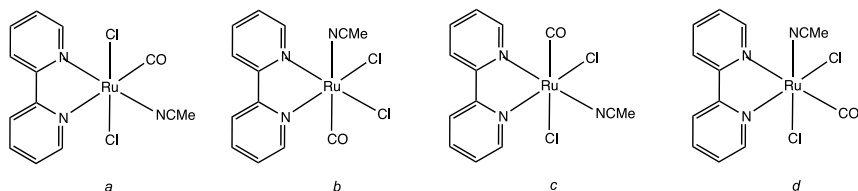
способность к донированию электронной плотности. Также способность к донированию падает, а акцепторная способность растет с ростом степени окисления металла. Оба эти фактора приводят к тому, что Pd(II) обладает меньшей способностью к донированию электронной плотности и большей акцепторной способностью, чем Re(I), поэтому в комплексе палладия изонитрильный лиганд будет в большей степени активирован по отношению к реакциям нуклеофильного присоединения.

16. Рассчитываем число валентных электронов для металлоцентра в комплексах:  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , ионная модель  $10 (\text{Ni}) - 0$  (степень окисления)  $+ 4 \cdot 2$  (четыре CO)  $= 18$ , ковалентная модель  $10 (\text{Ni}) + 4 \cdot 2$  (четыре CO)  $= 18$ ;  $\text{Co}(\text{lin-NO})(\text{CO})_3$ , ионная модель  $9 (\text{Co}) + 1$  (степень окисления  $-1$ )  $+ 3 \cdot 2$  (три CO)  $+ 2 (\text{lin-NO}) = 18$ , ковалентная модель  $9 (\text{Co}) + 3 \cdot 2$  (три CO)  $+ 3 (\text{lin-NO}) = 18$ . Для комплексов с 18-электронной валентной оболочкой характерен диссоциативный механизм замещения. Для комплекса  $\text{Co}(\text{lin-NO})(\text{CO})_3$  возможен валентный изомеризм  $\text{Co}(\text{lin-NO})(\text{CO})_3 / \text{Co}(\text{bent-NO})(\text{CO})_3$ . При уголковой координации NO выступает в качестве донора 1 электрона (ковалентная модель), и заряд лиганда NO меняется на 2 единицы ( $-1$  для уголковой координации,  $+1$  для линейной координации, а значит, меняется и степень окисления металлоцентра, ионная модель), в этом случае число электронов валентной оболочки металлоцентра — 16, для комплекса возможно замещение лигандов по ассоциативному механизму.

17. Продукт реакции замещения, октаэдрический комплекс  $\text{Mo}(\text{CO})_4\text{L}_2$ , может существовать в виде двух изомеров — цис-(L) и транс-(L). Для более симметричного комплекса (транс-конфигурация) будет наблюдаться меньше полос  $\nu(\text{CO})$  в ИК спектре по сравнению с цис-изомером. То есть, образуются продукты цис- $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{NHC}_5\text{H}_{10})_2]$  и транс- $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$ . Причиной образования различных изомеров может быть проявление амином только сильных  $\sigma$ -донорных свойств, что стабилизирует структуру с расположением этих лигандов в транс-положении к CO (сильным  $\pi$ -акцепторам), т.е. с их взаимным цис-расположением. С другой стороны, для фосфинов (умеренных  $\pi$ -акцепторов) нет заметной стабилизации структуры с расположением этих лигандов в транс-положении к CO,

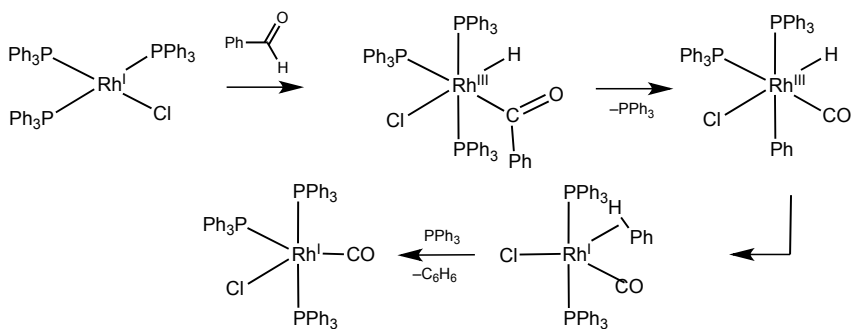
в то же время тризамещенный фосфин является стерически загруженным лигандом. Поэтому в данном случае выгоднее будет структура с транс-расположением фосфиновых лигандов.

18. Под действием УФ происходит диссоциация связи  $M-CO$ , поэтому возможно замещение карбонильного лиганда.  $MeCN$  обладает слабыми лигандными свойствами, можно ожидать замещения одного лиганда  $CO$  на  $MeCN$ , состав образующегося комплекса  $[RuCl_2(bpy)(CO)(NCMe)]$ . Для соединения возможно образование четырех изомеров:

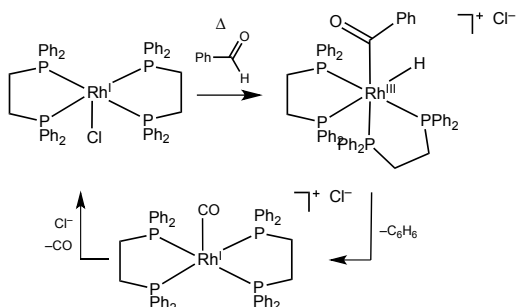


Наиболее выгодной будет конфигурация, где карбонильный лиганд находится в транс-положении к одному из атомов азота  $bpy$  (сочетание сильный  $\pi$ -акцептор-сильный  $\sigma$ -донор) и ацетонитрильный лиганд в транс-положении к лиганду  $Cl^-$  (сочетание слабый  $\sigma$ -донор/ $\pi$ -акцептор—умеренный  $\sigma$ ,  $\pi$ -донор лучше, чем умеренный  $\sigma$ ,  $\pi$ -донор—умеренный  $\sigma$ ,  $\pi$ -донор), то есть стабильней будет изомер  $d$ .

19. Для первого процесса можно предположить следующий механизм:

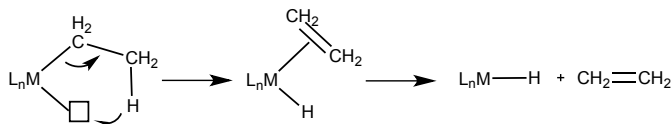


Один из вариантов механизма второго процесса:



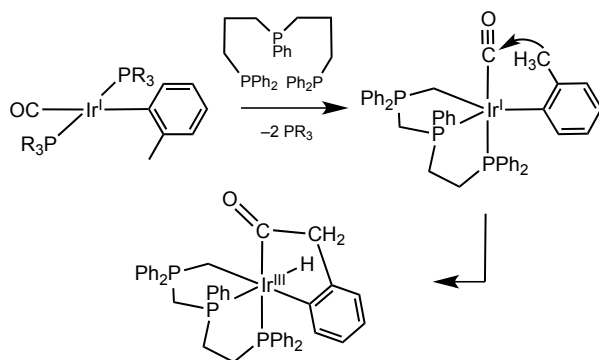
Отличие связано с присутствием во втором комплексе бидентатного фосфина. Хелатный эффект определяет большую стабильность нейтрального комплекса  $[\text{RhCl}(\text{dppe})_2]$  и вытеснение  $\text{CO}$  ионом  $\text{Cl}^-$  на последнем этапе каталитического цикла.

20. Неустойчивость комплексов переходных металлов с алкильными лигандами связывают с высокой вероятностью протекания реакции  $\beta$ -элиминирования.

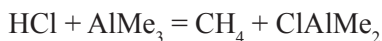
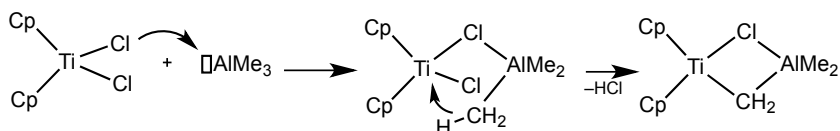


Не будут подвергаться  $\beta$ -элиминированию комплексы, у которых: (а) нет вакансии (лабильного лиганда) в цис-положении к алкильной группе, например  $[\text{FeCr}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ ; (б) нет  $\beta$ -атома водорода, например, комплексы с лигандами  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CH}_2\text{COMe}$ ; (в) у которых есть  $\beta$ -атом водорода, который не может быть сближен с металлоцентром в связи со стерической загруженностью или особенностями геометрии лиганда, например,  $\text{Ph}$ ,  $\text{CMe}_3$ ; (г) в которых фрагмент  $\text{M}-\text{C}-\text{C}-\text{H}$  не может стать копланарным, например, в комплексах с такими лигандами как 1-адамантил, 6-норборнил.

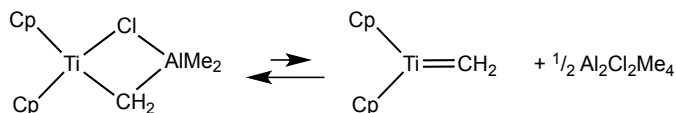
21. Возможен следующий механизм реакции: замещение монодентатно связанных фосфиновых лигандов тридентатным фосфином. При этом электрофильная активация карбонильного лиганда возрастает, а  $\text{CO}$  и *o-Tol* оказываются в соседних положениях. Таким образом, становится возможным внутримолекулярная нуклеофильная атака и образование комплекса иридия(III).



## 22. Механизм образования реагента Теббе:

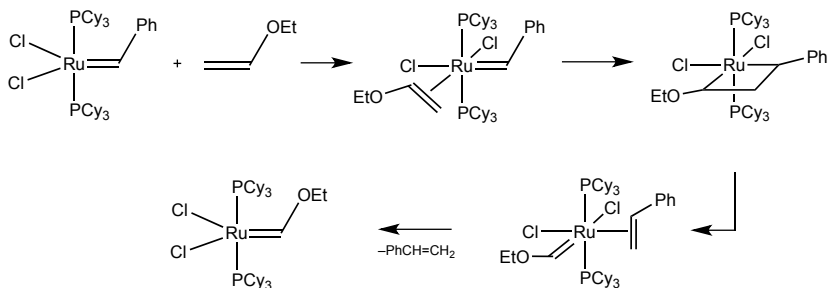


Реагент Теббе, стабилизированная форма карбенового комплекса  $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$ ,



применяется для получения олефинов  $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$  из карбонильных соединений  $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$ .

## 23. Реакция комплекса с олефином протекает следующим образом:



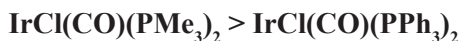
Образующийся комплекс является стабильным в условиях реакции (стабилизация карбенового лиганда за счет группы OEt), поэтому процесс протекает как стехиометрический.

24. Основное различие между данными комплексами заключается в разной электронной плотности на атоме иридия. Это различие обусловлено электронными эффектами лигандов. Поэтому для ответа на поставленный вопрос необходимо сравнить различные лиганды по их донорной способности.

Прежде всего, сравним индуктивные эффекты Cl, Ph и Me—анионных двухэлектронных монодентатных лигандов. Электроотрицательность в этом ряду изменяется в следующем порядке:  $\text{Cl} > \text{C}_{\text{sp}^2}(\text{Ph}) > \text{C}_{\text{sp}^3}(\text{Me})$ . Это означает, что их донорная способность по отношению к атому металла будет увеличиваться в этом ряду. Значит, комплексы б), в) и г) по величине электронной плотности на атоме иридия располагаются следующим образом:



Теперь необходимо сравнить донорные свойства фосфиновых лигандов. Известно, что  $\text{PPh}_3$  значительно менее основен, чем  $\text{PMe}_3$ . Это означает, что по величине электронной плотности на атоме иридия комплекс б) превосходит комплекс а):

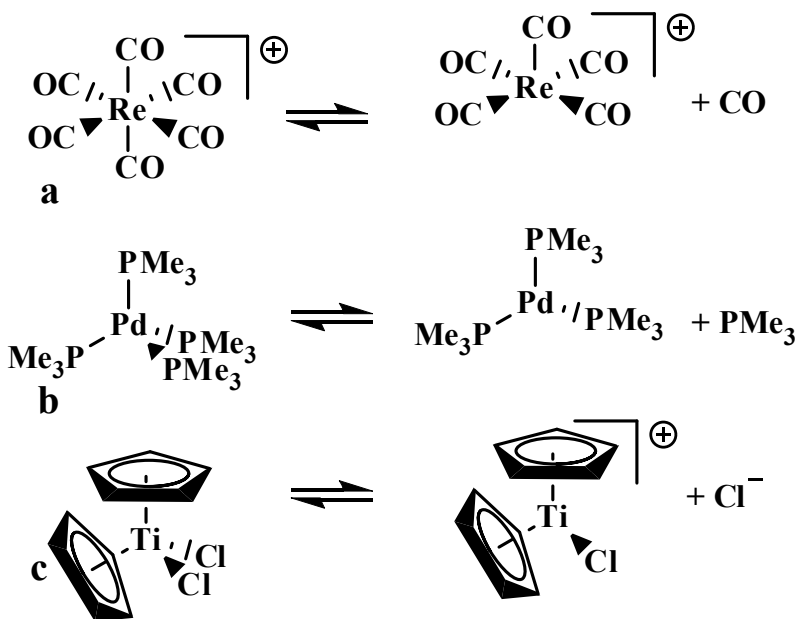


Относительная реакционная способность комплексов в реакциях окислительного присоединения будет тем выше, чем больше электронная плотность на металле, так как металл в ходе процесса окисляется, а к этому сильнее склонны более богатые электронами системы. Таким образом, порядок реакционной способности в реакции окислительного присоединения  $\text{HCl}$  для рассматриваемых комплексов следующий:

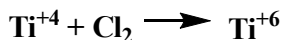
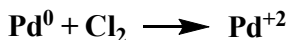
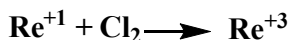


25. Для того, чтобы комплекс переходного металла принимал участие в реакциях окислительного присоединения, необходимо соблюдение ряда условий. Это, прежде всего, наличие вакантного координационного места. С этой точки зрения все приведенные комплексы находятся в одинаковом положении. Комплексы а) и б) координационно насыщены, комплекс с), хотя и является 16-электронным, весьма

нагружен стерически из-за объемных циклопентадиенильных лигандов. Но для всех для них возможны равновесные процессы диссоциации, освобождающие координационное место:



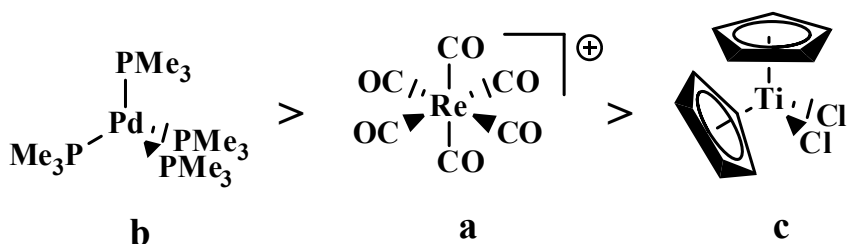
Еще одним важным условием является степень окисления металла. В случае окислительного присоединения хлора степень окисления металлов в этих комплексах должна увеличиться на два:



Очевидно, что для комплексов а) и б) этот процесс принципиально возможен, тогда как реакция с) неосуществима.

Для того, чтобы сделать выбор между комплексами а) и б), рассмотрим электронную плотность на атоме металла. Сами по себе эти металлы — рений и палладий — имеют близкую электроотрицательность (см. Приложение 2) и, следовательно, способность к окислению. Но

в комплексе а) и в образующемся из него координационно-ненасыщенном интермедиате положительно заряженный атом металла связан с большим количеством сильно акцепторных карбонильных лигандов, тогда как в случае комплекса б) нейтральный атом металла соединен с несколькими донорными фосфиновыми лигандами. Это означает, что в комплексе б) металл гораздо богаче электронами и, следовательно, значительно активнее в реакции окислительного присоединения. Таким образом, порядок реакционной способности в реакции окислительного присоединения хлора для рассматриваемых комплексов следующий:



26. Последовательность рассуждений аналогична предыдущей задаче. Для того, чтобы комплекс переходного металла принимал участие в реакциях восстановительного элиминирования, необходимо, прежде всего, наличие в координационной сфере двух анионных лигандов в цис-положении друг к другу. Это позволяет сразу же исключить из рассмотрения комплекс б). В этом комплексе два метильных лиганда находятся в транс-положении, поэтому восстановительное элиминирование без предварительной изомеризации комплекса невозможно.

Теперь рассмотрим степень окисления. В случае восстановительного элиминирования степень окисления металлов в этих комплексах должна уменьшаться на два:



В случае комплекса а) этот процесс термодинамически невыгоден, так как приводит к комплексу ванадия в отрицательной степени окисления. Реакция с) термодинамически возможна, так как комплексы Pt(II) — достаточно стабильные соединения.

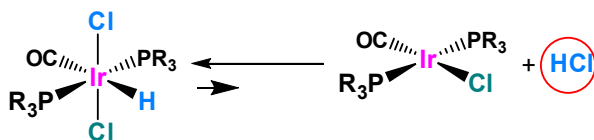
Таким образом, восстановительное элиминирование для комплекса с)



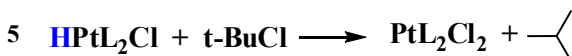
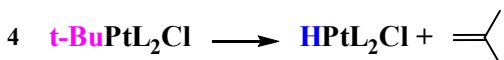
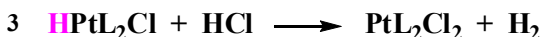
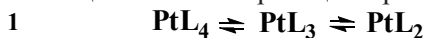
Chemical structures of complexes 1c, 1a, and 1b are shown. Complex 1c is a platinum complex with a MeCN ligand, a Ph<sub>3</sub>P ligand, and a PMe<sub>3</sub> ligand. Complex 1a is a vanadium complex with two Me<sub>3</sub>P ligands, a CH<sub>3</sub> ligand, and a CO ligand. Complex 1b is an osmium complex with two NCMe ligands, a CH<sub>3</sub> ligand, and a P(OMe)<sub>3</sub> ligand.

The image shows two chemical reaction schemes. The top scheme illustrates the reductive elimination of methane ( $\text{CH}_4$ ) from an iridium complex. The reactant is an iridium (Ir) center coordinated by an acyl group (OC), a phosphine ( $\text{PR}_3$ ), a phosphine ( $\text{R}_3\text{P}$ ), and a chloride ligand (Cl). A hydride ligand (H) and a methyl group ( $\text{CH}_3$ ) are both circled in red, indicating they combine to form  $\text{CH}_4$ . The product is an iridium complex with the acyl group, two phosphine ligands ( $\text{Ph}_3\text{P}$  and  $\text{PPh}_3$ ), and a chloride ligand. The bottom scheme illustrates the reductive elimination of toluene ( $\text{PhH}$ ) from a similar iridium complex. In this case, the hydride ligand (H) and the phenyl group ( $\text{Ph}$ ) are circled in red, indicating they combine to form  $\text{PhH}$ . The product is an iridium complex with the acyl group, two phosphine ligands ( $\text{Ph}_3\text{P}$  and  $\text{PPh}_3$ ), and a chloride ligand.

В то же время аддукты  $\text{HCl}$  и комплексов  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  и  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$  не имеют таких фрагментов и способны лишь к восстановительному элиминированию  $\text{HCl}$ . Но этот процесс обратим, причем равновесие сильно сминуто в сторону исходных соединений, что обуславливает их термодинамическую стабильность:



28. Протекающие в системе реакции приведены на схеме:



Вначале происходит обратимая диссоциация платинафосфинового комплекса с образованием очень реакционноспособного координационно-ненасыщенного комплекса платины (0) (реакция 1). Далее с обоими субстратами происходит реакция окислительного присоединения (реакция 2). После этого реакционные пути становятся различными в зависимости от природы лиганда R.

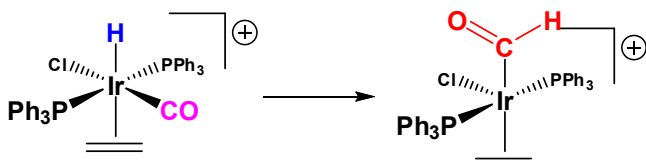
В случае R = H происходит взаимодействие гидридного комплекса платины с кислотой (реакция 3), в результате чего выделяется водород, который и является вторым продуктом реакции (помимо комплекса  $\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2$ ).

В случае R = t-Bu соответствующий комплекс платины вначале подвергается β-элиминированию с образованием изобутилена и гидридного комплекса платины (реакция 4). Этот комплекс служит гидрирующим агентом для новой молекулы трет-бутилхлорида, приводя к образованию комплекса  $\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2$  и изобутана (реакция 5). Таким образом, во втором случае продуктами реакции, наряду с комплексом  $\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2$ , являются изобутан и изобутилен.

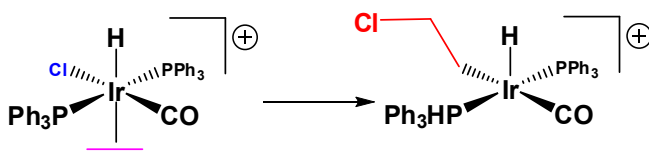
29. Для того, чтобы в комплексе переходного металла была возможна реакция внедрения, необходимо, прежде всего, наличие в координационной сфере металла нейтрального лиганда, способного внедряться по связи металл-анионный лиганд, и анионного лиганда в цис-положении к нему. В комплексе b) таких лигандов нет.

Внедрению по связи Pt-H мог бы подвергаться этилен, но он находится в транс-положении к гидридному лиганду.

В комплексе а) олефин и гидрид также находятся в транс-положении друг к другу, поэтому и тут внедрение олефина по связи металл-водород, приводящее к образованию алкильного комплекса, неосуществимо без предварительной изомеризации. Для комплекса а) принципиально возможно было бы внедрение карбонильного лиганда по связи металл-водород:

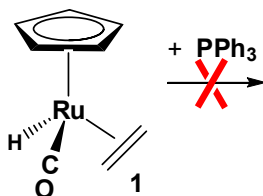


или олефинового — по связи металл-хлор:



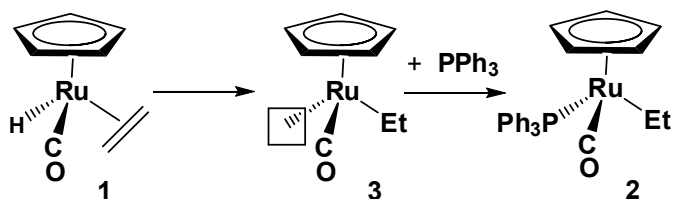
Но оба эти процесса термодинамически невыгодны и наблюдаются в химии металлокомплексов очень редко.

30. Этильный лиганд в конечном продукте образуется в результате реакции внедрения этилена по связи металл-водород. Эта реакция и есть одна из стадий процесса. Другая стадия — координация трифенилфосфинового лиганда. Последовательность стадий определяется тем фактом, что комплекс **1** является координационно-насыщенной 18-ти электронной частицей, поэтому координация к нему невозможна:



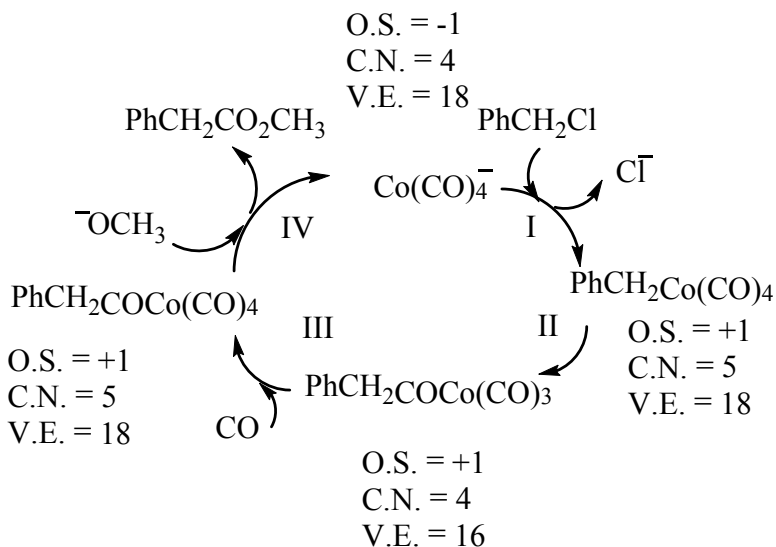
Комплекс **3**, образующийся из комплекса **1** в результате реакции внедрения, является 16-ти электронным со свободной координационной вакансией, которую может использовать трифенилфосфиновый лиганд. Поэтому

последовательность стадий следующая:



Стереохимия образовавшегося комплекса **2** позволяет сделать вывод о природе стадии внедрения. Изменение взаиморасположения лигандов у атома металла свидетельствует о том, что внедрение в данном случае протекает как миграция анионного (гидридного) лиганда к нейтральному лиганду — молекуле этилена.

31. Решение приведено на схеме (O.S.—степень окисления, C.N.—координационное число, V.E.—число валентных электронов в координационной сфере металла):



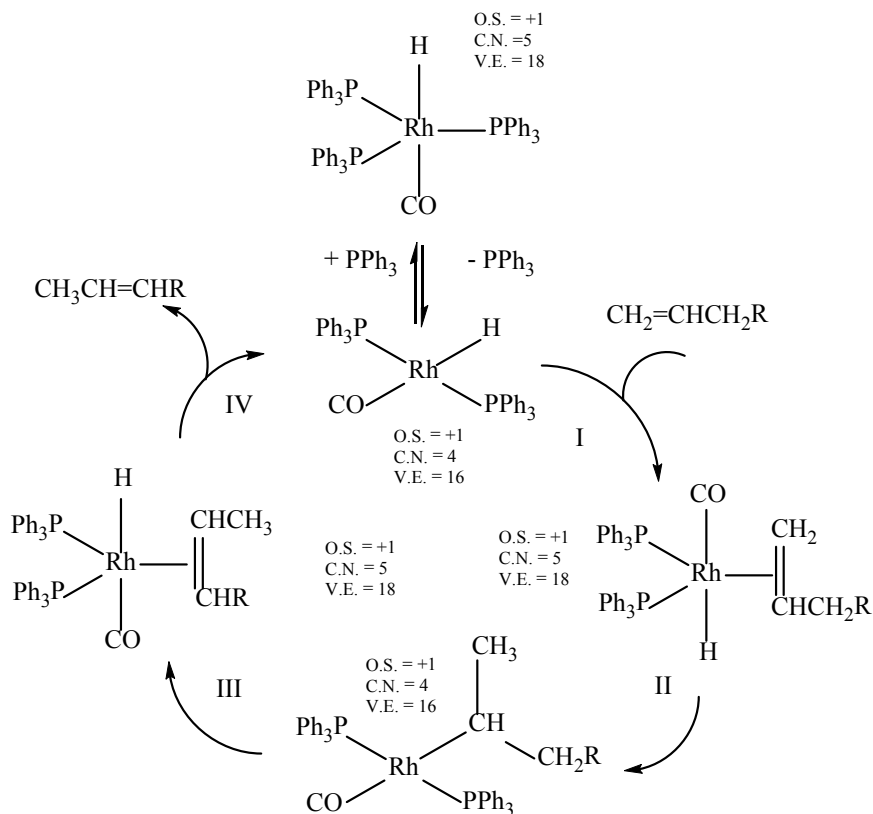
Стадия **I** — окислительное присоединение. Механизм — нуклеофильное замещение в органическом галогениде,  $S_N2$ .

Стадия **II** — внедрение.

Стадия **III** — координация лиганда — основания Льюиса.

Стадия **IV**—восстановительное элиминирование. Механизм—нуклеофильная атака на лиганд.

32. Решение приведено на схеме (O.S.—степень окисления, C.N.—координационное число, V.E.—число валентных электронов в координационной сфере металла):



Каталитически активный комплекс образуется в результате обратимой диссоциации фосфинового лиганда (основания Льюиса). Стадии каталитического цикла:

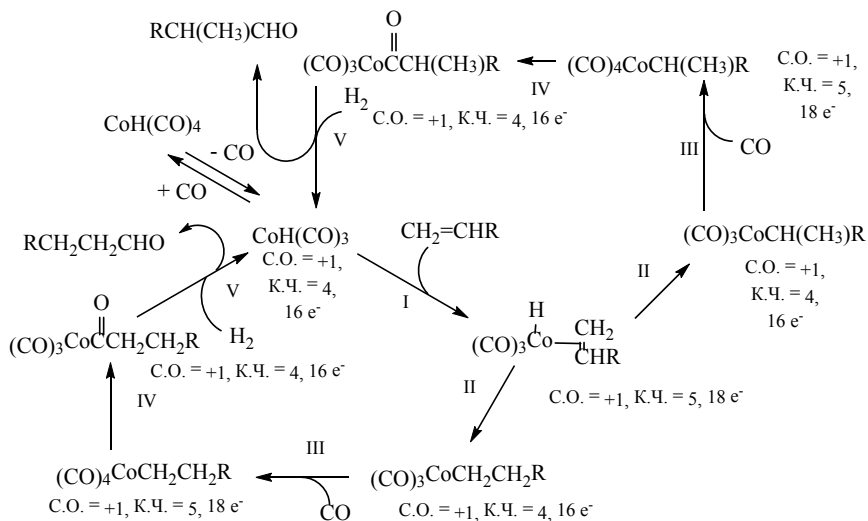
Стадия **I**—координация олефинового лиганда (основания Льюиса).

Стадия **II**—внедрение.

Стадия **III**— $\beta$ -элиминирование.

Стадия **IV**—диссоциация олефинового лиганда.

33. Решение приведено на схеме:



Каталитически активный комплекс образуется в результате обратимой диссоциации карбонильного лиганда. Стадии каталитического цикла:

Стадия **I** — координация олефинового лиганда.

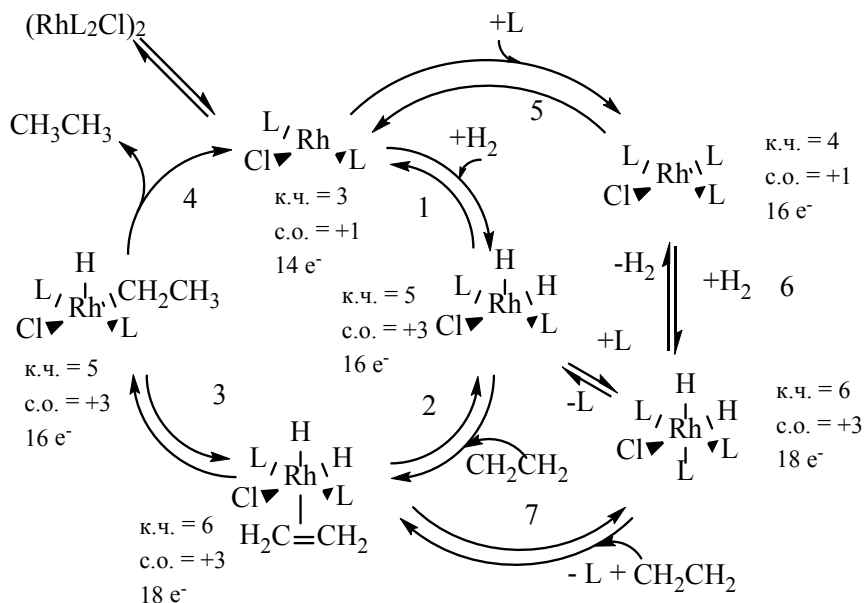
Стадия **II** — внедрение олефинового лиганда (каталитический цикл А — против правила Марковникова, каталитический цикл Б — по правилу Марковникова).

Стадия **III** — координация карбонильного лиганда.

Стадия **IV** — внедрение карбонильного лиганда.

Стадия **V** — гидрогенолиз ацильного комплекса кобальта (вероятно, через четырехцентровое переходное состояние).

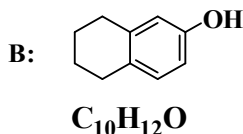
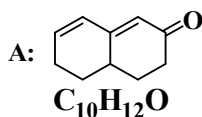
34. Решение приведено на схеме:



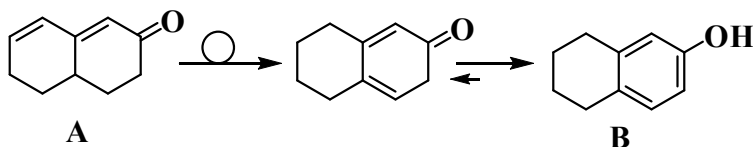
Каталитически активный комплекс образуется в результате обратимой диссоциации димерного комплекса родия. Стадии каталитического цикла:

- Стадия **1** — окислительное присоединение водорода.
- Стадия **2** — координация олефинового лиганда.
- Стадия **3** — внедрение.
- Стадия **4** — восстановительное элиминирование.
- Стадия **5** — обратимая координация фосфинового лиганда.
- Стадия **6** — окислительное присоединение водорода.
- Стадия **7** — обмен лигандов.

35. Из брутто-формул следует, что соединения А и В являются изомерами. Так как соединение В не может являться карбоновой кислотой, то кислотным характером в нем будет обладать, скорее всего, гидроксильная группа. Самыми распространенными соединениями с кислой гидроксильной группой в органической химии являются фенолы. Поэтому можно предполагать, что соединение В — это фенол следующего строения:

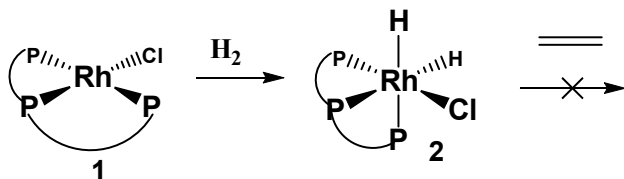


Он может образоваться в результате перемещения двойной связи в исходном диеноне:



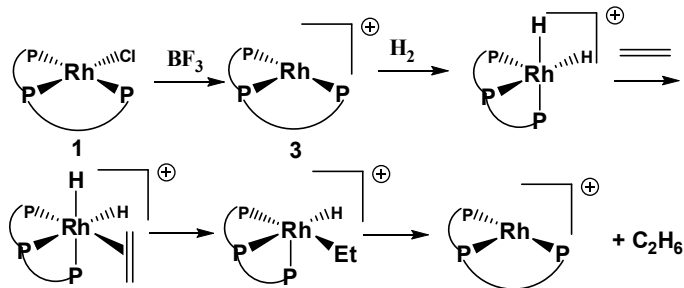
Большинство гомогенных комплексов переходных металлов способны наряду с реакцией гидрирования олефинов катализировать также и их изомеризацию, которая в данном случае приводит к образованию термодинамически стабильного продукта В, который не подвергается гидрированию в мягких условиях.

36. Комплексы родия подобного типа активируют водород в реакциях гидрирования олефина путем окислительного присоединения. Далее образовавшийся дигидридный комплекс родия освобождает координационную вакансию за счет обратимой диссоциации фосфинового лиганда и координирует олефин, после чего происходит гидрирование. В данном случае хелатный лиганд **triphos** не будет диссоциировать, так как прочность комплексов с хелатными лигандами значительно выше прочности обычных комплексов. Таким образом, образовавшийся в результате активации водорода комплекс **2** координировать олефин не будет, и, следовательно, комплекс **1** не является катализатором гидрирования олефинов:

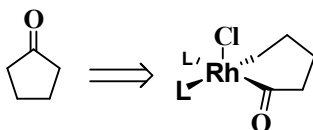


При добавлении в систему  $BF_3$ , являющегося сильной кислотой Льюиса, будет происходить диссоциация анионного хлоридного лиганда с образованием координационно более свободного катионного комплекса **3**, и реакция гидрирования станет возможной:

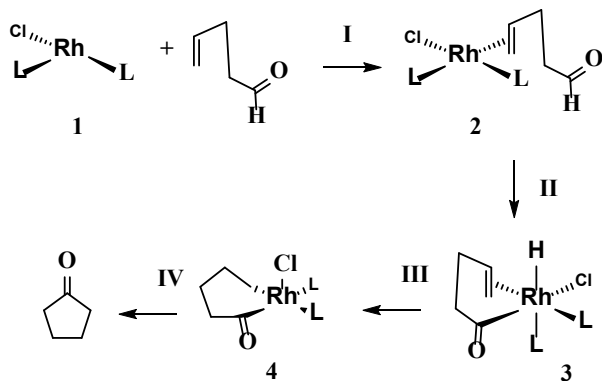




37. а) Очевидно, что циклизация с образованием пятичленного цикла может произойти в данных условиях лишь в результате восстановительного элиминирования в комплексе родия, имеющем бидентатный органический лиганд:

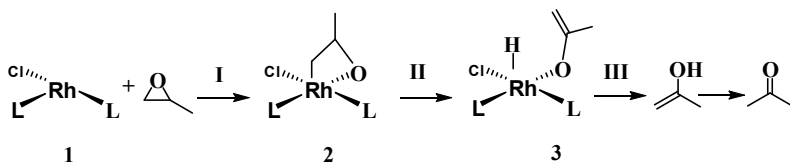


Таким образом, можно прийти к следующей цепочке превращений:



Все стадии этого процесса тривиальны и не требуют особых комментариев, за исключением стадии II, представляющей собой окислительное присоединение по связи C–H. Эта реакция, не протекающая обычно, в данном случае становится возможной, так как процесс является внутримолекулярным и, следовательно, гораздо более благоприятным как с термодинамической, так и с кинетической точек зрения.

б) Решение приведено на схеме:

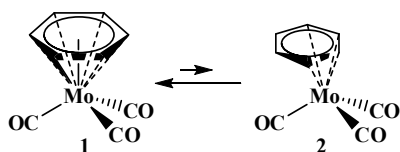


Стадия **I**—Ключевая стадия механизма. Представляет собой окислительное присоединение по связи C—O. Подобное присоединение обычно затруднено. В данном случае оно облегчается тем, что связь C—O входит в состав оксиранового цикла и является напряженной.

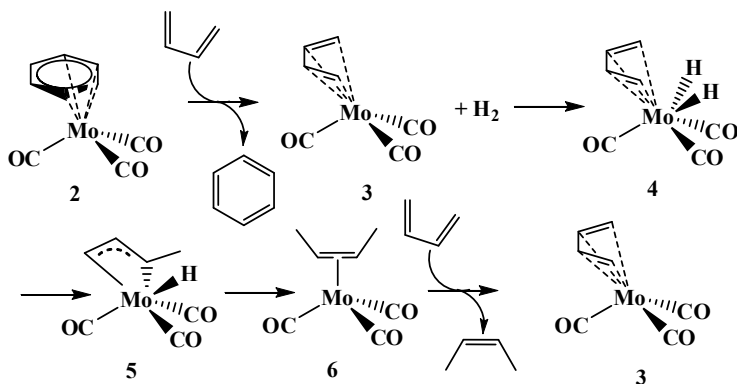
Стадия **II**— $\beta$ -элиминирование.

Стадия **III**—восстановительное элиминирование.

38. Молибден в комплексе  $(\eta^6\text{-PhH})\text{Mo}(\text{CO})_3$  имеет 18 валентных электронов, т.е. его валентный уровень полностью заполнен. Однако лиганд  $\eta^6\text{-PhH}$  придает комплексу способность участвовать в гаптотропном равновесии:



Хотя координационно-ненасыщенный комплекс  $(\eta^4\text{-PhH})\text{Mo}(\text{CO})_3$  (комплекс **2**) присутствует в растворе в очень незначительном количестве, в присутствии диена он способен вступать в реакцию обмена лигандов, образуя также координационно-ненасыщенный комплекс **3**:



После окислительного присоединения водорода с образованием дигидридного комплекса **4**, внедрения с образованием  $\eta^3$ -аллильного комплекса **5** и восстановительного элиминирования образуется комплекс **6**, имеющий в своем составе цис-олефиновый диганд. Этот лиганд в условиях реакции вытесняется диеновым лигандом с образованием комплекса **3**, замыкая каталитический цикл.

Гидрирование олефинов в данных условиях не происходит, очевидно, из-за неосуществимости стадии обмена лигандов в комплексе **2**. Координационная способность у олефинов ниже, чем у диенов, и эта стадия становится слишком невыгодной термодинамически.

## Приложения

### Приложение 1

Количество электронов, привносимых в координационную сферу комплекса различными лигандами, и занимаемые ими координационные места

Лиганд	Тип	Количество занимаемых координационных мест	Ионная модель	Ковал. модель
H, R, Ph, Hal, $\eta^1$ -аллил, $\eta^1$ -Cp, CO <sub>2</sub> R, OR, SR, NR <sub>2</sub>	X	1	2e	1e
Доноры неподеленной пары: CO, NR <sub>3</sub> , R <sub>2</sub> O, R <sub>2</sub> S, PR <sub>3</sub>	L	1	2e	2e
Доноры пары электронов $\pi$ -связи: C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	L	1	2e	2e
$\eta^3$ -аллил, $\eta^3$ -ацетат	LX	2 <sup>a</sup>	4e	3e
$\eta^4$ -бутадиен, Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub>	L <sub>2</sub>	2 <sup>a</sup>	4e	4e
$\eta^5$ -Cp	L <sub>2</sub> X	3 <sup>a</sup>	6e	5e
$\eta^6$ -PhH	L <sub>3</sub>	3 <sup>a</sup>	6e	6e

<sup>a</sup>Формальная величина. Представляет собой число электронных пар лигандов, координированных на вакантных орбиталях металла.

## Приложение 2

### Фрагмент Периодической системы элементов Д. И. Менделеева

Атомная масса, относительная		186.207	Atomic mass, relative		Groups 1...18 IUPAC 1989	
Атомный номер. Обозначение		<b>75Re</b>	Atomic No. Symbol		Groups 1A...VIIID IUPAC 1970	
Распределение электронов		[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	Electron configuration		Группы 1...18 ИЮПАК, 1989	
Температура плавления (°C)		3180	Melting point (°C)		Группы 1A...VIIID ИЮПАК, 1970	
Температура кипения (°C)		5627	Boiling point (°C)			
Электроотрицательность (по Полингу/по Аллреду и Рохову)		1.9/1.46	Electronegativity (Pauling/Allred & Rochow)			
Название		<b>Rhenium</b>	Name			
Латинское название		<b>Рений</b> <i>Rhenium</i>	Latin name			

3 IIb	4 IVb	5 Vb	6 VIb	7 VIIb	8 VII	9 VIII	10 VIII	11 Ib	12 IIb
44.955910 <b>21Sc</b> 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup> 1541 2331 1.36/1.20 Scandium Скандий	47.867 <b>22Ti</b> 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup> 1670 3207 1.54/1.32 Titanium Титан	50.9415 <b>23V</b> 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup> 1890 3500 1.63/1.45 Vanadium Ванадий	51.9961 <b>24Cr</b> 3d <sup>4</sup> 4s <sup>1</sup> 1857 2672 1.66/1.56 Chromium Хром	54.938046 <b>25Mn</b> 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup> 1244 1962 1.55/1.60 Manganese Марганец	55.845 <b>26Fe</b> 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup> 1635 2790 1.83/1.64 Iron Железо	58.933200 <b>27Co</b> 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup> 1405 2870 1.88/1.70 Cobalt Кобальт	58.6934 <b>28Ni</b> 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup> 1453 2732 1.91/1.75 Nickel Никель	63.546 <b>29Cu</b> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup> 1083.4 2667 1.90/1.75 Copper Медь	65.39 <b>30Zn</b> 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 419.8 937 1.65/1.56 Zinc Цинк
88.90585 <b>39Y</b> 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup> 1522 3337 1.22/1.11 Yttrium Иттрий	91.224 <b>40Zr</b> 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup> 1652 4577 1.33/1.22 Zirconium Цирконий	92.90638 <b>41Nb</b> 4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup> 2468 4742 1.61/1.23 Niobium Нобий	95.94 <b>42Mo</b> 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup> 2617 4612 2.16/1.30 Molybdenum Молибден	(97) <b>43Tc</b> 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup> 2172 4877 1.0/1.36 Technetium Технеций	101.07 <b>44Ru</b> 4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup> 2310 5273 2.2/1.42 Ruthenium Рутений	102.90550 <b>45Rh</b> 4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup> 1966 3727 2.2/1.6 Rhodium Родий	106.42 <b>46Pd</b> 4d <sup>10</sup> 1552 3140 2.2/1.4 Palladium Палладий	107.8662 <b>47Ag</b> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup> 961.93 2212 1.9/1.4 Silver Серебро	112.411 <b>48Cd</b> 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 320.9 765 1.7/1.5 Cadmium Кадмий
138.9055 <b>57La</b> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup> 020 3454 1.10/1.08 Lanthanum Лантан	178.48 <b>72Hf</b> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup> 2227 4602 1.3/1.23 Hafnium Гафний	180.9479 <b>73Ta</b> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup> 2006 5425 1.5/1.33 Tantalum Тантал	183.84 <b>74W</b> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup> 3410 5660 1.7/1.40 Tungsten (Wolfram) Вольфрам	186.207 <b>75Re</b> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup> 3180 5627 1.9/1.46 Rhenium Рений	186.207 <b>76Os</b> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> 3045 5027 2.2/1.52 Osmium Осмий	192.227 <b>77Ir</b> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> 2410 4130 2.2/1.6 Iridium Иридий	195.078 <b>78Pt</b> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup> 773.5 3830 2.2/1.4 Platinum Платина	196.96655 <b>79Au</b> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup> 1064.43 2807 2.64/1.42 Gold Золото	200.59 <b>80Hg</b> 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 33.8 3836 1.9/1.5 Mercury Ртуть

Примечание: латинское название элемента приведено в том случае, если оно отличается от английского.

Учебное пособие

**Боярский** Вадим Павлович,  
**Бокач** Надежда Арсеньевна

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ  
ПРИМЕНЕНИЕ В ГОМОГЕННОМ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНОМ  
КАТАЛИЗЕ

Подписано в печать 19.09.2020. Формат  $60 \times 84 \frac{1}{16}$ .  
Бумага офсетная. Гарнитура Times. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 3,14. Тираж 350 экз. Заказ № 1230.

---

Отпечатано в Издательстве ВВМ.  
198095, Санкт-Петербург, ул. Швецова, 41.